

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau



(43) International Publication Date  
13 June 2002 (13.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
**WO 02/46101 A2**

(51) International Patent Classification<sup>7</sup>: **C01G 23/00**,  
H01M 4/48

Québec J4X 1W2 (CA). **MASSÉ, Monique** [CA/CA];  
3299 Matte, Longueuil, Québec J4L 4T9 (CA). **ARMAND, Michel** [FR/CA]; 2965 rue Fendall, Montréal,  
Québec H3T 1N2 (CA).

(21) International Application Number: PCT/CA01/01714

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (*for US only*): **ZAGHIB, Karim**  
[CA/CA]; 3672 Belcourt, Longueuil, Québec J4M 2M7  
(CA).

(22) International Filing Date: 3 December 2001 (03.12.2001)

(74) Agents: **OGILVY RENAULT** et al.; Suite 1600, 1981  
McGill College Avenue, Montreal, Québec H3A 2Y3  
(CA).

(25) Filing Language: English

(81) Designated States (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

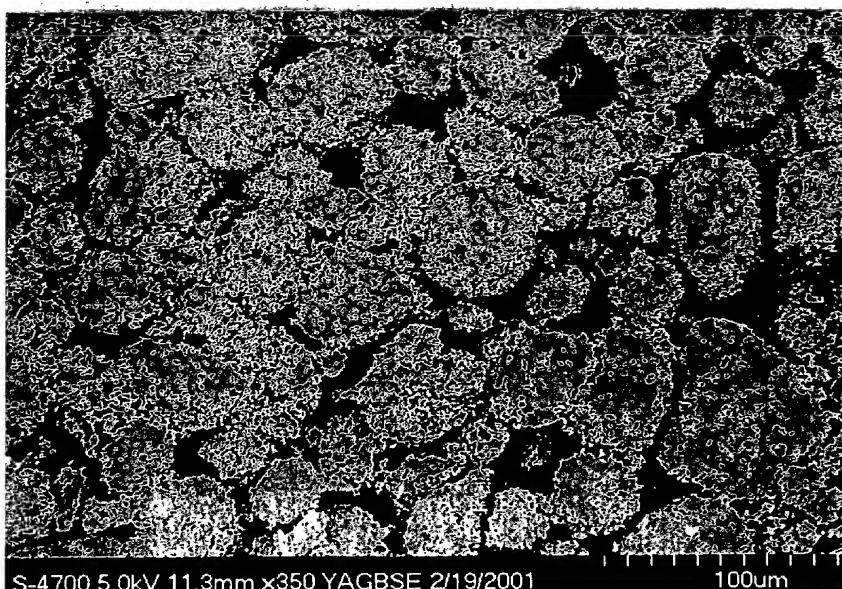
(26) Publication Language: English

[Continued on next page]

(30) Priority Data:  
2,327,370 5 December 2000 (05.12.2000) CA

(71) Applicants (*for all designated States except US*): **HYDRO-QUÉBEC** [CA/CA]; 75 Boulevard René-Lévesque Ouest, Montréal, Québec H2Z 1Z2 (CA). **GAUTHIER, Michel** [CA/CA]; 237 rue St-Ignace, La Prairie, Québec J5R 1E6 (CA). **BROCHU, Fernand** [CA/CA]; 3143 Daguerre, Longueuil, Québec J4L 3B1 (CA). **GUERFI, Abdelbast** [CA/CA]; 8655 Boulevard Rivard, Brossard,

(54) Title: Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>(4- $\alpha$ )</sub>Z <sub>$\alpha$</sub> Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, OR Li<sub>4</sub>Z <sub>$\beta$</sub> Ti<sub>(5- $\beta$ )</sub>O<sub>12</sub> PARTICLES, METHODS FOR OBTAINING SAME AND USE AS ELECTROCHEMICAL GENERATORS



S-4700 5.0kV 11.3mm x350 YAGBSE 2/19/2001

100um

WO 02/46101 A2

(57) Abstract: The invention concerns a method for synthesising Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>4</sub>Z <sub>$\beta$</sub> Ti<sub>(5- $\beta$ )</sub>O<sub>12</sub>, OR Li<sub>(4- $\alpha$ )</sub>Z <sub>$\alpha$</sub> Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> particles preferably having spinel structure, wherein:  $\beta$  is greater than 0 and not more than 0.5 (preferably having spinel structure);  $\alpha$  represents a number greater than zero and not more than 0.33, Z representing a source of at least a metal selected among the group consisting of Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co. Said particles coated with carbon exhibit particularly interesting electrochemical properties as anode and/or cathode component of electrochemical generators.



(84) **Designated States (regional):** ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Published:**

— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

**PARTICULES À BASE DE Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, DE Li<sub>(4-a)</sub>Z<sub>a</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, OU**  
**Li<sub>4</sub>Z<sub>β</sub>Ti<sub>(5-β)</sub>O<sub>12</sub>, LEURS PROCÉDÉS D'OBTENTION ET LEUR UTILISATION**  
**DANS DES DISPOSITIFS ÉLECTROCHIMIQUES**

5

**DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention est relative à de nouvelles particules à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, à base de Li<sub>(4-a)</sub>Z<sub>a</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ou à base de Li<sub>4</sub>Z<sub>β</sub>Ti<sub>(5-β)</sub>O<sub>12</sub>.

10

La présente invention est également relative à des procédés permettant la préparation de ces particules et à leur utilisation notamment dans le domaine des dispositifs électrochimiques tels que des générateurs électrochimiques.

15

**ÉTAT DE L'ART**

La commercialisation de la batterie lithium-ion par Sony, en 1990, a été rapportée par Nagaura and Tozawa, Prog. Batt. Solar Cells, 9 (1990), 209. Elle a permis une expansion et une percée importante des batteries dans le domaine des portables (téléphone, ordinateur). La technologie des batteries Li-ion est basée sur des électrodes à intercalation de lithium en particulier l'anode qui est constituée de graphite. Lors de la première charge, un film de passivation se forme à la surface du carbone. La chimie et la composition de ce film de passivation est complexe. Le protocole électrochimique de formation de ce film reste un secret industriel. De plus, lors de l'insertion du lithium dans le carbone il y a une variation volumique de 10 % qui induit une discontinuité entre les particules qui fait décoller les interfaces entre l'électrode et l'électrolyte et entre l'électrode et le collecteur de courant.

20  
25  
30

Une fois intercalé (LiC<sub>6</sub>), le potentiel du carbone se rapproche du celui de la déposition du lithium, ce qui rend l'électrode plus réactive. La projection de la petite batterie à une échelle plus grande pour les applications des véhicules

- 2 -

hybrides et électriques nécessite une grande quantité d'électrolytes ce qui rend l'aspect sécurité d'autant plus important.

L'oxyde de titane spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est un matériau pour anode prometteur pour les batteries lithium-ion grâce à son potentiel d'intercalation (K. Zaghib et al., 190 th Electrochemical Society meeting, San Antonio Abs No 93, 1996), cyclabilité, charge-décharge rapide à haut courant telle que décrite par K. Zaghib et al. dans Proceeding on lithium Polymer Batteries, PV96-17, p. 223,) dans The Electrochemical Society Proceeding Series (1996), (K. Zaghib et al, J. Electro chem. Soc. 145, 3135, (1998) et dans J. Power Sources, 81-82 (1999) 300-305). Le coefficient de diffusion du lithium dans  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est de l'ordre d'une magnitude plus grand que le coefficient de diffusion du lithium dans les carbones (voir à ce sujet K. Zaghib et al, J. Power Sources, 81-82 (1999) 300-305). Cette caractéristique distingue  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  des autres candidats potentiels pour les applications de puissance comme le PNGV et les pulses GSM. Durant l'intercalation du lithium, la structure du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ne varie pas en volume, ce qui rend cette électrode très stable et donc sécuritaire. Cette étude a été réalisée par Ozhuku et rapportée dans J. Electrochem. Soc., 140, 2490 (1993), par diffraction X et par microscope à balayage in situ par Zaghib et al (et rapportée dans Proceeding on lithium Polymer Batteries, PV96-17, p. 223, dans The Electrochemical Society Proceeding Series (1996) et dans J. Electro chem. Soc. 145, 3135, (1998)).

Le matériau  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en raison de son absence d'expansion volumique (aussi qualifié de zéro expansion volumique (ZEV)) a pu être facilement utilisé dans les batteries à électrolyte polymère, céramique ou verre, ce qui assure une bonne stabilité en cyclage. De plus, le bon fonctionnement de cette anode à 1,5 V favorise l'utilisation de tout type d'électrolyte liquide tel que carbonate d'éthylène (EC) carbonate de propylène (PC) ou mélange des deux. À ce niveau de potentiel, il n'y a pas de formation de film de passivation à l'électrode ce qui empêche d'une part le dégagement gazeux dû à la réduction de l'électrolyte et d'autre part empêche la perte de capacité. Ce potentiel de fonctionnement augmente la durée de vie de la batterie en particulier pour les applications de

- 3 -

type stand-by à cause de son caractère comme électrode sans film de passivation. L'utilisation du  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  comme anode ne demande aucune formation préalable de la batterie.

- 5 De plus, dans la configuration de batterie de type métal plastique, une poche secondaire est réservée pour le gaz dû à la décomposition de l'électrolyte lors de l'utilisation du carbone comme anode. Le fait que la batterie avec  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  n'a pas besoin ni de formation ni de poche de réserve pour dégazage réduira le coût de fabrication de la batterie.

10

La réaction de l'insertion de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  se fait comme suit;



- 15 Dans la littérature ( T. Ohzuku, et al, J. Electrochem. Soc., 140, 2490 (1993)) et (J. Schoonman et al, The 198<sup>th</sup> Meeting of the Electrochemical Society Phenoix, Extend Abstrat No 91, 92 and 98, October 2000) le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est mentionné comme pouvant être obtenu par un mélange binaire d'un mélange de  $\text{LiOH}$  et  $\text{TiO}_2$  où la température de synthèse est supérieure à 600 °C. Des impuretés de  
20 type  $\text{TiO}_2$  ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  et/ou autres résiduelles dans le mélange, limitent la capacité de l'électrode et limitent la taille des particules.

Dans le document entitulé Solid state lithium ion batteries using carbon or an oxide as negative electrode, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, 3135, (1998)

- 25 K. Zaghib, M. Armand et M. Gauthier décrivent toutes les différentes applications possibles de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  comme anode ou cathode dans les batteries rechargeables ou supercapaciteurs.

- 30 Dans le document "Electrochemistry of anodes in solid-state Li-ion polymer batteries" J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 9, September 1998 on décrit les performances électrochimiques de batteries lithium ion à l'état solide qui ont été préparées à l'aide d'une électrolyte à base de polymères solides exempts de

- 4 -

solvant. Une cellule à base de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  comme cathode face à un lithium comme anode, à un taux de C/1 délivre 150 mAh/g ce qui correspond à 97% de l'efficacité de la capacité nominale. La capacité irréversible était élevée lorsqu'on utilisait du carbone comme électrode négative. Cependant, la capacité sacrificielle était très faible lorsqu'on remplaçait le carbone avec le matériau spinelle.

Dans le document "*Electrochemical study of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a negative electrode for lithium polymer rechargeable batteries*" K. Zaghib et al. mettent en évidence la stabilité électrochimique d'une électrode négative pour des ions lithium contenant  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  du même style que celle décrite dans l'exemple précédent au regard de son coefficient de diffusion chimique pour une structure  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  de type spinelle ce qui donne un coefficient de diffusion d'une valeur de  $-2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ce qui donne une valeur supérieure en intensité à celle des électrodes négatives de carbone. Ainsi l'électrode de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  offre des avantages pour les cellules électrochimiques qui sont la sécurité et la longue durée de vie et la fiabilité.

Le brevet US-A-6.221.531 décrit une structure de type spinelle de formule générale  $\text{Li}[\text{Ti}_{1.67}\text{Li}_{0.33-y}\text{M}_y]\text{O}_4$ , avec  $Y < 0 \leq 0.33$ , avec M représentant le magnésium et/ou l'aluminium. Cette structure est présentée comme utile pour constituer une électrode négative pour une cellule électrochimique non aqueuse et dans une batterie non aqueuse comprenant une pluralité de cellules, connectées électriquement, chaque cellule comprenant une électrode négative, une électrolyte et une électrode positive, l'électrode négative étant constituée de cette structure spinelle.

Il existait donc un besoin pour de nouveaux type de particules dépourvues des limitations et/ou inconvénients communément associés aux particules de l'art antérieur précédemment mentionnées et permettant notamment la réalisation de dispositifs électrochimiques performants, stables au cyclage, d'un épendage facile sur un support tel qu'une électrode, d'une bonne flexibilité quant à l'épaisseur de l'électrode que l'on souhaite préparer à l'aide ces particules.

- 5 -

**DANS LES DESSINS**

La Figure 1: illustre les différentes applications des particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (enrobées ou non de carbone) comme anode ou comme cathode pour des batteries et pour des supercapaciteurs.

La Figure 2: illustre les performances comparatives d'un procédé selon l'invention avec celles d'un procédé classique tel que décrit dans Prog. Batt. Solar Cells, 9 (1990), 209.

10

La Figure 3: illustre le double rôle du carbone dans le processus de préparation de nouvelles particules et dans la constitution de la couche de carbone qui les enrobe.

15 La Figure. 4: illustre un procédé de formation classique de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (particule macroscopique), en l'absence de carbone ; ce procédé permet d'obtenir une structure spinelle en présence d'impureté de type  $\text{TiO}_2$  ou autre. Cette structure se limite, lors des performances électrochimiques, à des courants inférieurs à 2C.

20 La Figure 5: illustre le même procédé illustré dans la Figure 4, à l'exception du réactif  $\text{LiOH}$  qui est substitué par le  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; ce type de procédé donne une formation d'agglomérats de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

25 La Figure 6: illustre un procédé selon l'invention de formation de nano particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  à partir d'un mélange ternaire  $\text{LiOH-C-TiO}_2$ , intimement mélangé à haute énergie, ce mélange est chauffé à 400 °C puis à 600°C. Ce type de procédé donne lieu à une formation de nano agglomérats de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

30 La Figure 7: illustre un procédé similaire à celui représenté dans de la Figure 6, à l'exception de le  $\text{LiOH}$  qui est substitué par du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; ce type de procédé conduit à la formation de nano agglomérats de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

- 6 -

**La Figure 8:** illustre un procédé similaire à celui illustré dans la Figure 7, en ajoutant au produit du départ du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; ce type de procédé permet d'obtenir des nano agglomérats de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

- 5   **La Figure 9:** illustre un procédé similaire à ceux représentés dans les Figures 6 et 7, à l'exception du fait que la calcination est réalisée sous atmosphère inerte; ce type de procédé permet d'obtenir des nano agglomérats de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobés du carbone. Cette structure donne des performances électrochimiques exceptionnelles à haut densité de courant (12C).

10

- La Figure 10:** illustre les avantages d'un pré-traitement du mélange broyé à haute énergie. Procédé à sec. Précurseur homogène. Surface spécifique homogène. Enrobage de particule par le carbone. Contact direct de particule par le carbone. Contact direct via le carbone avec les particules réactives. Le carbone est un très bon conducteur thermique. Contamination faible. Dispersion homogène. Accélération ou synthèse rapide. Obtention d'un mélange de nanostructures après le traitement de température.

- 20   **La Figure 11:** illustre le mécanisme et le rôle de l'enrobage de carbone, enrobage qui permet d'obtenir une grande diffusion du lithium dans le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et l'obtention de 90% de la capacité nominale à 12C.

**La Figure 12:** illustre le mécanisme de la technologie des supercapaciteurs hybrides utilisant une anode de type nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

25

**La Figure 13:** est la courbe de TGA d'un mélange  $\text{TiO}_2 + \text{Li}_2\text{CO}_3 +$  carbone, après un broyage à haute énergie, pendant 2 heures, sous air et sous argon; la réaction se déclenche à 400°C (sous argon et sous air).

- 30   **La Figure 14:** est une photo MEB de particules microscopiques de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtenues à partir d'un mélange  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2$ .

- 7 -

**La Figure 15:** est une photo MEB de particules nanoscopiques de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtenues à partir d'un mélange  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 + \text{carbone}$ .

5 **La Figure 16:** illustre un procédé de fabrication de nano particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobées de carbone et obtenues par couchage de particules de  $\text{TiO}_2$  par des formulations organiques de type polyol, et /ou de type PE-PO; le traitement thermique réalisé sous atmosphère inerte transforme la partie organique en carbone. Ce procédé se fait dans l'étape de mixte Jar milling par voie solvant ou à sec.

10

10 **La Figure 17:** illustre un procédé de fabrication de nano particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobées de carbone et obtenues par couchage des particules de  $\text{TiO}_2$  par des formulations inorganique de type  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , le traitement thermique réalisé sous atmosphère inerte transformant la partie organique en carbone. Ce procédé 15 se fait dans l'étape de mixte Jar milling par voie solvant ou à sec.

20 **La Figure 18:** illustre un procédé de fabrication de nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_{(5)}\text{AlO}_{12}$  enrobées de carbone obtenues par couchage des particules de  $\text{TiO}_2$  à l'aide d'une formulation hybride inorganique-organique.

### RÉSUMÉ DE L'INVENTION

25 La présente invention a trait à un procédé de synthèse de nouvelles particules de formule  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de formule  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ou de formule  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  dans lesquelles  $\alpha$  représente un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 0,33,  $\beta$  représente un nombre supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,5, Z représente une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par  
30 Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co. Ces particules sont enrobées d'une couche de carbone. L'utilisation de ces particules dans des systèmes électrochimiques constitue également un objet de la présente invention.

- 8 -

### DESCRIPTION DE L'INVENTION

- Un premier objet de la présente invention est constitué par un procédé permettant la préparation de particules comportant:
- 5        - un noyau de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , ou un noyau de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ou un noyau de  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ ,  $\alpha$  représentant un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 0,33,  $\beta$  étant un nombre supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,5, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; et
- 10      - un enrobage de carbone.

Selon un mode avantageux de réalisation, ce procédé de synthèse permet la préparation de particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (de préférence de structure spinelle) enrobées de carbone, lesdites particules comprenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ;

- l'édit procédé comprenant les étapes de:
- 20      - a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire (de préférence d'un mélange ternaire intime)  $\text{TiO}_x - \text{Li}_z\text{Y} -$  carbone, dans lequel
- 25      - x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,  
- z représentant 1 ou 2, et  
- Y représentant un radical choisi parmi  $\text{CO}_3$ , OH, O, et  $\text{TiO}_3$ , ou un mélange de ces derniers; et
- 30      - b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, les conditions opérationnelles, plus particulièrement les conditions de concentration en composants du mélange ternaire soumis à dispersion,

- 9 -

étant choisies de façon à donner une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

- 5 Selon un autre mode avantageux de réalisation, le procédé selon l'invention permet la synthèse de particules de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (de préférence de structure spinelle) enrobées de carbone,  $\alpha$  représentant un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; lesdites particules
- 10 contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ;
- ledit procédé comprenant les étapes de:
- 15            - a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire intime  $\text{TiO}_x - \text{LiY} - \text{carbone}$  dans lequel
- x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
- z représentant 1 ou 2, et
- Y représentant un radical choisi parmi  $\text{CO}_3$ , OH, O, et
- 20             $\text{TiO}_3$ , ou un mélange de ces derniers; et
- b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, de préférence à une température comprise entre 400 et 1.000 °C,
- 25 les conditions opérationnelles, plus spécifiquement les concentrations en composants du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à permettre une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , et
- 30 la source d'au moins un métal Z étant ajoutée au mélange réactionnel de préférence dans l'étape a) dudit procédé à une teneur qui est de préférence de 0,1 à 2 % en poids, exprimée par rapport à la masse du dit mélange ternaire.

- 10 -

Les conditions opératoires qui permettent la préparation spécifique des particules de formule  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sont plus particulièrement un contrôle des quantités initiales de chacun des composants présents dans le mélange ternaire servant à 5 la préparation de la dispersion.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé de l'invention permet la synthèse de particules de formule  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ , (de préférence de structure spinelle), dans laquelle  $\beta$  est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,5, enrobées de carbone, Z 10 représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co, lesdites particules contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de formule  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ ,

15 ledit procédé comprenant les étapes de:

- a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire intime  $\text{TiO}_x - \text{LiY} - \text{carbone}$  dans lequel
  - $x$  représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
  - $z$  représentant 1 ou 2, et
  - Y représentant un radical choisi parmi  $\text{CO}_3$ , OH, O, et  $\text{TiO}_3$ , ou un mélange de ces derniers; et
- b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, de préférence à une température comprise entre 400 et 1.000 °C,

les conditions opérationnelles, plus spécifiquement les concentrations en 30 composant du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à obtenir une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ , et

- 11 -

la source d'au moins un métal Z étant ajoutée au mélange réactionnel de préférence dans l'étape a) dudit procédé à une teneur qui est de préférence de 0,1 à 2 % en poids exprimé par rapport à la masse du dit mélange ternaire,

- 5 les conditions opératoires qui permettent la préparation des particules de formule spécifique  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  sont plus particulièrement un contrôle des quantités initiales de chacun des constituants présents dans le mélange ternaire utilisé pour la préparation de la dispersion
- 10 Selon un mode avantageux de mise en œuvre du procédé, on chauffe la dispersion du mélange ternaire jusqu'à une température d'environ 600°C.

Plus avantageusement encore, on chauffe la dispersion en deux étapes, la première étape s'effectuant jusqu'à ce que la dispersion atteigne une température 15 d'environ 400°C, la seconde étape s'effectuant jusqu'à environ 600°C.

La première étape s'effectue de préférence par chauffage rapide jusqu'à environ 400°C, de préférence pendant une période de 1 à 4 heures.

20 La seconde étape s'effectue par chauffage lent, d'une durée qui est de préférence d'au moins quatre heures.

Selon un autre mode avantageux de réalisation du procédé, au moins une étape, qui est de préférence l'étape a), s'effectue sous air.

25 Selon un autre mode avantageux de réalisation du procédé, au moins une étape, qui est de préférence l'étape b), s'effectue au moins en partie sous atmosphère inerte.

30 La dispersion du mélange ternaire est avantageusement préparée à l'aide d'eau et/ou d'au moins un solvant qui est préférentiellement un solvant organique. Ce solvant organique est choisi de façon avantageuse dans le groupe constitué par les cétones, les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures insaturés, les alcools

- 12 -

et les mélanges de ces derniers, plus préférentiellement encore la dispersion du mélange ternaire est préparée à l'aide d'eau, d'acétone, d'heptane, de toluène ou à l'aide d'un mélange de ces derniers.

5 La dite dispersion est également préparée à sec sans solvant.

Selon un autre mode préférentiel on choisit un composé  $\text{Li}_z\text{Y}$  qui comprend au moins un composé choisi dans le groupe constitué par  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{LiOH}$ . Plus préférentiellement encore le composé  $\text{Li}_z\text{Y}$  comprend exclusivement du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  
10 ledit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  étant de préférence présent à raison de 25 à 30 % en poids par rapport à la masse totale du mélange ternaire.

Avantageusement, la dispersion est réalisée par broyage mécanique, de préférence par broyage mécanique à haute énergie, de préférence à sec et/ou  
15 par Jar milling de préférence avec un solvant.

Selon un autre mode préférentiel on choisit un composé  $\text{TiO}_x$  de type  $\text{TiO}_2$  anatase ou rutile (de préférence de type  $\text{TiO}_2$  anatase) ou un mélange des deux et le  $\text{TiO}_2$  est de préférence présent dans ledit mélange ternaire à des  
20 concentrations de 58 à 71 % en poids.

Le composé  $\text{Li}_z\text{Y}$  comprend de préférence du  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , ce  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  étant préférentiellement présent à raison de 43 à 48 % en poids de  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , par rapport à la masse totale du mélange ternaire.

25 Le carbone utilisé pour la réalisation du procédé selon l'invention peut prévenir de toute source. Avantageusement le carbone est choisi dans le groupe constitué par les graphites naturels ou artificiels, les noirs de carbone (de préférence les noirs d'acétylène), les noirs de Shawinigan, les noirs de Ketjen, et les cokes (de préférence les cokes de pétrole) est ajouté au milieu réactionnel, de préférence  
30 au début de la préparation de la dispersion du mélange ternaire.

- 13 -

Le carbone peut aussi être produit au cours dudit procédé, de préférence à partir d'au moins une matière organique libre, telle qu'un polymère, présent dans le milieu réactionnel.

- 5 Le carbone peut également être produit à la surface des particules par calcination d'une matière organique et/ou inorganique déposée, au cours dudit procédé, sur la surface des particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou sur la surface des particules à base de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou sur la surface d'au moins un des réactifs utilisés (de préférence le  $\text{TiO}_2$ ) pour la préparation de la dispersion dudit mélange
- 10 ternaire.

De façon préférentielle, le carbone utilisé est sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ , de préférence sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ .

- 15 Selon un mode avantageux de réalisation, le procédé de l'invention est conduit en présence d'une atmosphère contenant de l'oxygène, une partie du carbone présent dans le milieu réactionnel étant alors consommée durant ledit procédé.
- 20 Selon un autre mode avantageux de réalisation, l'enrobage de carbone est obtenu à partir de la présence, dans le milieu réactionnel, d'une poudre de carbone de Shawinigan et /ou d'au moins un polymère qui est de préférence un polyol ou un copolymère polyéthylène-polyoxyde d'éthylène.
- 25 Selon un autre mode avantageux de réalisation de l'invention, on utilise comme produit de départ du  $\text{TiO}_2$  enrobé d'au moins une matière inorganique, d'une matière inorganique qui comprend de préférence un oxyde d'aluminium et/ou un oxyde de zirconium, plus préférentiellement encore d'au moins une matière organique qui comprend du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et /ou du  $\text{ZrO}_2$ . Selon une autre variante, on
- 30 utilise du  $\text{TiO}_2$  enrobé de matière hybride inorganique-organique.

- 14 -

Un deuxième objet de la présente invention est constitué par les particules susceptibles d'être obtenues par mise en œuvre d'un des procédés précédemment défini pour le premier objet de l'invention.

5 Ces particules comportant un noyau enrobé de carbone, le noyau desdites particules étant:

- à base de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; ou
- à base de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}Z_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  avec  $\alpha$  supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; ou
- à base d'au moins un composé de formule  $\text{Li}_4Z_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  avec  $\beta$  supérieur à 0 et/ou inférieur ou égal à 0,5, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co.

15

Une sous-famille préférentielle est composée par les particules dans lesquelles le noyau comporte majoritairement, de préférence au moins 65 % de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}Z_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_4Z_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou d'un mélange de ces derniers.

20 Le complément étant notamment constitué par  $\text{TO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{TO}_3$ , ou des restes de solvants.

Plus avantageusement encore, le noyau des particules selon l'invention est exclusivement constitué de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}Z_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_4Z_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou d'un mélange de ces derniers.

25 Une sous-famille préférentielle des particules de la présente invention est constitué par les particules qui présentent une capacité réversible, mesurée selon la méthode définie dans la description, qui est comprise entre 155 et 170 mAh/g.

30

Selon un mode avantageux, ces particules sont constituées d'un noyau de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobé d'une couche de carbone.

- 15 -

Les particules selon l'invention ont de préférence des nanostructures. Leur taille, mesurée au microscope électronique à balayage, est de préférence comprise entre 10 et 950 nanomètres.

5 Les particules selon la présente invention sont par ailleurs caractérisées par leur noyau qui a une taille, mesurée au microscope électronique à balayage, qui est de préférence comprise entre 10 et 500 nanomètres.

10 L'enrobage de carbone qui recouvre ces particules est caractérisé par une épaisseur qui est, mesurée elle aussi au microscope électronique à balayage, comprise entre 10 et 450 nanomètres, plus préférentiellement encore l'épaisseur de l'enrobage varie entre 20 et 300 nanomètres.

15 Un troisième objet de la présente invention est constitué par une cathode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique de type recyclable) comprenant des particules telles que précédemment définies dans le deuxième objet de la présente invention et/ou telles que susceptibles d'être obtenues par mise en œuvre de l'un quelconque des procédés selon le premier objet de la présente invention.

20 Un quatrième objet de la présente invention est constitué par une anode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique recyclable) comprenant des particules telles que précédemment définies dans le deuxième objet de la présente invention et/ou telles que susceptibles d'être 25 obtenues par mise en œuvre de l'un quelconque des procédés selon le premier objet de la présente invention.

30 Un cinquième objet de la présente invention est constitué par un générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type lithium comportant une anode de type lithium métallique et une cathode de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_2$  et/ou de type  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou de leurs mélanges, la cathode dans cette batterie étant telle que précédemment définie dans le troisième objet de la présente invention.

- 16 -

Un sixième objet de la présente invention étant constitué par un générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type Lithium ion comprenant une anode de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  
5  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou de leurs mélanges, et une cathode de type  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et/ou  $\text{LiNiO}_2$  ou de leurs mélanges, dans laquelle l'anode est telle que définie dans le troisième objet de la présente invention.

De préférence, un tel générateur utilise dans l'anode et/ou dans la cathode un  
10 collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

Une sous-famille préférentielle de générateurs électrochimiques selon la présente invention est constituée par les générateurs ne nécessitant aucune formation préalable de la batterie.

15 Un septième objet de la présente invention est constitué par un supercapaciteur de type hybride comprenant une anode de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  et une cathode de type graphite ou carbone à grande surface spécifique dans laquelle l'anode est telle que définie  
20 précédemment, ne demandant aucune formation préalable du supercapaciteur.

Selon un mode avantageux, l'anode et/ou la cathode d'un tel supercapaciteur est (sont) équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).

25 Selon un mode préférentiel, l'électrolyte utilisée dans le générateur électrochimique ou dans le supercapaciteur est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

30 L'invention est plus particulièrement réalisée selon un des modes opératoires ci-après explicités:

1- En présence de la poudre de carbone

- 17 -

- La présente invention met à disposition une nouvelle méthode de synthèse de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  simple, rapide et moins coûteuse. La synthèse est basée sur un mélange ternaire de  $\text{TiO}_2$  de structure anatase ou rutile, de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et de carbone.
- 5 Le mélange est bien dispersé puis soumis à une phase de chauffage qui comporte deux étapes. La première étape est le chauffage rapide à 400°C sous air. Ce pallier de température aide d'une part à éliminer les traces d'heptane lorsque ce solvant est utilisé et d'autre part stimule le dégagement de  $\text{CO}_2$ . La seconde étape à 600°C est plus longue et requiert un minimum de 4 heures.
- 10 Ceci complète la transformation du mélange ternaire en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  de structure spinelle. La finesse de la granulométrie est obtenue grâce à un temps de chauffage plus long lors de la seconde étape (voir l'illustration donnée dans la Figure 2).
- 15 Le carbone joue un rôle primordial dans la synthèse (voir à ce sujet la Figure 3). En premier lieu, le carbone s'oxyde avec l'oxygène de l'air, avec l'oxygène provenant du  $\text{TiO}_2$  en dégageant du  $\text{CO}_2$ . En second lieu, le titane réagit avec le lithium en formant du titane lithié. Ce dernier s'oxyde avec l'air. La réaction de synthèse se schématisé comme suit:
- 20
- $$5 \text{ TiO}_2 + X \text{ C} + 2 \text{ Li}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + (X+2)\text{CO}_2 \quad (2)$$
- Un excès de carbone est utilisé afin d'assurer la transformation complète. En effet, le carbone brûle en présence d'air, puis son excès réduit le  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . On utilise dans cette invention des carbones qui contiennent des groupements oxygène à la surface. Ces derniers réagissent avec l'oxyde de lithium. Le mélange  $\text{TiO}_2$ -carbone- $\text{Li}_2\text{CO}_3$  peut se faire par deux méthodes: dans un solvant ou dans un mélange à sec dispersé mécaniquement. Une fois que la poudre homogène et intime est obtenue, le carbone va jouer le rôle essentiel établi suivant la réaction (2) en obtenant un produit de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sans impuretés.

- 18 -

L'utilisation du Li<sub>2</sub>O au lieu du Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fonctionne bien, cependant à la moindre trace d'humidité il y a formation de LiOH ce qui réduit le rendement de production de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et qui exige de maintenir la synthèse à 800 °C.

5 La synthèse a aussi été réalisée avec le mélange TiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-carbone dispersé par broyage mécanique à haute énergie (BMHE). L'étape principale avant le passage au BMHE est de bien disperser le mélange ternaire afin d'obtenir un mélange homogène (Figure 10). Pour cela, on utilise d'abord un cobroyage d'une durée de 15 minutes à 2 heures, de plus ce cobrayage aide aussi à baisser  
10 la température de la synthèse. Cette méthode produit des particules à l'échelle nanostructure du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Figures 6,7 et 8), comparée au procédé classique qui permet de réaliser la formation de particules macroscopiques (Figures 4 et 5) L'utilisation de ces particules nanostructurées facilite l'épandage des électrodes minces et augmente la diffusion du lithium dans la structure spinelle pour les  
15 applications de puissance. Les applications de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> sont présentées dans la Figure 1. Dans le cas où Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est une cathode, la batterie développe 1,5 Volts, grâce à la rechargeabilité de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, ce système devient très intéressant pour le marché des batteries rechargeables, ainsi remplacer le grand marché des batteries primaires alcalines de 1,5 Volts.

20 Le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est une poudre blanche isolante, afin d'augmenter sa conductivité électronique, on le cobroie avec du carbone. Ce dernier enrobe les particules du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et donne une bonne conductivité à l'électrode lors de l'intercalation et la désintercalation du lithium et garde sa capacité (mAh/g) stable à des courants  
25 élevés (mA/g). En effet, le carbone joue un double rôle dans cette invention, d'une part il aide à synthétiser un produit final pur de type Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> en baissant la température de synthèse, et d'autre part, il augmente la conductivité électronique par cobroyage avec le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> pour la fabrication des électrodes pour générateur électrochimique.

30 **2 – En présence de coating organique à la surface des particules de TiO<sub>2</sub>**

- 19 -

La synthèse du mélange du TiO<sub>2</sub> enrobé de matière organique (produit par la compagnie Kronos) avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Les deux composantes sont diluées dans l'eau. Le mélange intime est obtenu par Jar milling pendant 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120 °C pendant 12 heures. Le mélange est dispersé par «vapor jet milling de la compagnie Kronos ». Un traitement de température à deux plateaux 400 et 850°C sous atmosphère inerte, donne des particules nano-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> enrobées de carbone (Figure 16).

### 3. En présence de matière organique libre dans le mélange

La synthèse du mélange du TiO<sub>2</sub> standard et de matière organique (polyol, PE-PO ou autre) avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou LiOH (ou leur mélange). Les trois composantes sont diluées dans l'eau. Le mélange intime est obtenu par Jar milling pendant 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120 °C pendant 12 heures. Le mélange est dispersé par « vapor jet milling de la compagnie Kronos ». Un traitement de température à deux plateaux 400 et 850°C sous atmosphère inerte, donne des nano-particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> enrobées de carbone.

### 4. En présence de coating inorganique à la surface des particules de TiO<sub>2</sub>

La synthèse du mélange du TiO<sub>2</sub> enrobé de matière inorganique de type Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> et autre (produit par la compagnie Kronos) avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou LiOH (ou leur mélange). Les deux composantes mélangées avec la matière organique sont diluées dans l'eau. Le mélange intime est obtenu par Jar milling pendant 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120 °C pendant 12 heures. Le mélange est dispersé par « vapor jet milling de la compagnie Kronos ». Un traitement de température à deux plateaux 400 et 850°C sous atmosphère inerte, donne des nano-particules de Li<sub>(4- $\alpha$ )Z <sub>$\alpha$</sub> Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub></sub> ou de Li<sub>4</sub>Z <sub>$\beta$</sub> Ti<sub>(5- $\beta$ )</sub>O<sub>12</sub> enrobées de carbone (Figure 17).

5. En présence de coating hybride organique-inorganique à la surface des particules de TiO<sub>2</sub>

- 20 -

La synthèse du mélange de TiO<sub>2</sub> enrobé de matière hybride organique-inorganique de type polyol, de préférence un polyol de haute pureté, plus préférentiellement encore le triméthylpropane ou un copolymère de polyéthylène-polyoxyde d'éthylène, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> et autre (produit par la compagnie Kronos) 5 avec Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou LiOH (ou leur mélange). Les deux composantes sont diluées dans l'eau. Le mélange intime est obtenu par Jar milling pendant 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120 °C pendant 12 heures. Le mélange est dispersé par vapor jet milling de la compagnie Kronos. Un traitement de température à deux paliers de 400 et de 850°C sous atmosphère inerte, donne des nano 10 particules Li<sub>(4-a)</sub>Z<sub>a</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ou de Li<sub>4</sub>Z<sub>b</sub>Ti<sub>(5-b)</sub>O<sub>12</sub>, enrobées de carbone (Figure 18).

**6 - Utilisation du nano-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> enrobé de carbone dans la technologie de supercapaciteur hybride (SCH) comme anode.**

15 Cette technologie (Figure 12), utilise une anode à insertion de type Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> placée face à face avec une cathode de type graphite ou carbone à grande surface spécifique (double couche) avec un électrolyte polymère, gel, liquide ou céramique. L'avantage nano-Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> enrobé de carbone (Figure 11) facilite la diffusion du lithium à l'intérieur de la structure spinelle et en particulier à des 20 courants élevés comme 12C (charge-décharge en 5 minutes). À ces régimes, la SCH développe 90 % de la capacité nominale. La présence du carbone donne une bonne conductivité au niveau du grain et à l'échelle de l'électrode, ce qui limite l'addition de grandes proportions de carbone à l'électrode. Ceci permet d'augmenter la densité d'énergie du SCH.

25 La technologie SCH utilise deux collecteurs de type Exmet (expanded metal) en aluminium avec un électrolyte ayant un mélange de sel LiTFSI + LiBF<sub>4</sub> ou LiTFSI + LiPF<sub>6</sub> ou LiTFSI + BETI + LiBF<sub>4</sub>. Ce mélange permet d'avoir une bonne conductivité ionique et réduit la corrosion de collecteur lors de la charge à haut 30 voltage. La densité d'énergie de SCH est d'environ 60 Wh/kg et la capacité obtenue est de 90% à des taux de charge de 12C. La technologie SCH présente une densité d'énergie comparable aux technologies Pb-acide ou Ni-Cd; de plus cette technologie a une longue cyclabilité.

- 21 -

Rappelons que la technologie Li-Ion (graphite/LiCoO<sub>2</sub>) est limitée à des courants inférieurs à 2C (30 minutes) et par le nombre de cycles qui est de 1200.

5    **EXEMPLES**

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'invention.

10    **Exemple 1- Préparation en présence d'heptane de particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> enrobées de carbone**

23 g de TiO<sub>2</sub> de structure anatase (commercialisé par la compagnie Kronoss, Varennes, Canada, sous l'appellation XP-406) sont mélangés avec 10 grammes de Li<sub>2</sub>C0<sub>3</sub> (Aldrich, Canada) et avec 20 grammes de noir de Shawinigan. Un excès de noir de carbone est utilisé dans le but d'assurer la transformation complète du CO<sub>2</sub> et de diminuer la température de la synthèse.

15    Ce mélange ternaire est mis dans un contenant en acier et de l'heptane est ajouté dans un rapport poudre/liquide d'environ 35g/150ml. L'heptane sert à réduire la chaleur et la friction entre les particules de la poudre et les billes et laisse le produit inerte. Des billes en acier inox sont ajoutées pour homogénéiser le mélange ternaire. Après 2 heures de cobroyage intime une poudre à granulométrie fine est obtenue. Le succès du cobroyage dépend de l'abaissement de la température de la synthèse. Le chauffage de ce cobroyé se fait en deux étapes. La première étape est un chauffage rapide à 400 °C sous air. Ce palier de température facilite l'élimination des traces d'heptane et stimule le début de dégagement de CO<sub>2</sub>. Cela a été prouvé par la perte de poids mise en évidence par TGA (Perkin thermal analysis) qui est rapportée dans la Figure 13. La seconde étape consiste à chauffer lentement jusqu'à 600 °C. Ceci complète la transformation du produit en Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> à structure spinelle. Le spectre des rayons-X démontre la présence des pics caractéristiques de la structure Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

- 22 -

**Exemple 2 - Préparation à sec de particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> enrobées de carbone**

23g de TiO<sub>2</sub> de structure anatase (XP-406 de Kronoss, Varennes) sont mélangés  
5 avec 10 grammes de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Aldrich, Canada) et avec 20g de noir de Shawinigan. À nouveau un excès de noir de carbone est utilisé afin d'assurer la transformation complète du CO<sub>2</sub> et pour diminuer la température de synthèse. Ce mélange ternaire est mis dans un contenant à sec avec des billes en acier inox.

10

Après un broyage intime pendant 2 heures, une poudre à fine granulométrie est obtenue. Le chauffage de ce cobroyage se fait en deux étapes à 400°C puis à 600 °C. Le spectre des rayons-X démontre la présence d'une structure spinelle pour les particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ainsi synthétisées.

15

**Exemple 3 - Préparation à sec et caractérisation de nano particules particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> enrobées de carbone**

23g de TiO<sub>2</sub> de structure anatase (XP-406 de la compagnie Kronoss, Varennes)  
20 sont mélangées avec 10 grammes de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Aldrich, Canada) et avec 2 grammes de noir de Shawinigan. Un excès de noir de carbone de 6 grammes est à nouveau utilisé dans le but d'assurer une transformation complète du CO<sub>2</sub> et afin de diminuer la température de la synthèse. Ce mélange ternaire a subi un broyage mécanique à haute énergie (à l'aide d'une machine de type SPEX 8000,  
25 Shaker mill machine) en présence des billes en acier inox, dans un rapport bille:poudre de 10:1. La période du broyage qui peut varier entre 3 minutes et 3 heures et qui dans le cas du présent exemple de 2 heures. Le chauffage du cobroyé est fait en deux étapes. La première étape consiste en un chauffage rapide jusqu'à 400 °C sous air. La seconde étape consiste en un chauffage lentement jusqu'à 600 °C. Ceci complète la transformation du produit en Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> de structure spinelle. Le spectre des rayons-X confirme la présence de pics caractéristiques de la structure spinelle du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>.

- 23 -

La Figure 15 qui est une photo obtenue à l'aide du microscope à balayage électronique démontre que les particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sont de taille nanoscopique. Alors que la Figure 14 relative à une photo obtenue de la même façon mais pour des particules préparées sans ajout de carbone établie que les particules 5 correspondantes sont de taille macroscopique.

**Exemple 4 - Préparation et évaluation d'une électrode contenant des particules  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobées de carbone**

10 Selon le procédé de synthèse utilisé dans l'exemple 1, des particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , du poly(vinylidene fluoride) (PVDF) et du noir de Ketjen, présents dans la proportion massique 87/10/3, sont mélangés. Ce mélange est appliqué sur une électrode exmet en aluminium, puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote. Ensuite, l'électrode ainsi préparée est chauffée pendant 2 heures sous 15 vide.

L'électrode est alors assemblée dans une cellule électrochimique d'environ 4 cm<sup>2</sup> avec un séparateur de type cell-gard face au lithium métal. Le solvant est de type TESA (tétra éthyl sulfone amine)-carbonate d'éthylène avec sel de LiTFSI (trifluoromethanesulfonimide de lithium). Le cyclage est réalisé, à température 20 ambiante, entre 1,2 et 2,5V. La capacité réversible obtenue est de 155 mAh/g avec un voltage moyen de 1,55 V.

**Exemple 5 – mise en évidence de l'importance d'une bonne homogénéisation du mélange ternaire**

25 Selon le processus de synthèse décrit dans l'exemple 1 ci-dessus, le  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et du noir de ketjen, dans la proportion volumique 40/3, sont cobroyés dans l'heptane en présence de billes en acier inoxydable. Le mélange est séché puis mélangé avec une solution polymère à base d'un polyéther commercialisé par la 30 société Baker Hughes, U.S.A. sous le nom commercial UNITHOX 750, dans un rapport volumique 43/57. Ce mélange est alors appliqué sur collecteur en aluminium, puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote. Le collecteur ainsi traité est alors chauffé pendant 2 heures sous vide.

- 24 -

L'électrode est assemblée dans une cellule électrochimique d'environ 4 cm<sup>2</sup> de surface avec un séparateur de type polymère à base d'un polyéther salé, préparé au laboratoire, avec le sel de LiTFSI (tétra fluoro sulfure imide de lithium) placé 5 face à face avec le lithium métal comme anode. Le cyclage est réalisé à 80°C, entre 1,2 et 2,5V. La capacité réversible obtenue est de 155 mAh/g en C/24 et elle est de 96% de la capacité nominale obtenue à un régime rapide en C/1. La pile ainsi préparée démontre une bonne stabilité en cyclage, plus de 1500 cycles en C/1.

10

L'utilisation du cobroyage et la réalisation d'une bonne dispersion intime entre l'oxyde Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et le noir de carbone assurent la reproductibilité des résultats.

15

En revanche, si l'oxyde Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est mélangé sans cobroyage avec le noir de carbone et le polymère, dans la proportion volumique 40/3/57 et si ce mélange est appliqué sur collecteur en aluminium, puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, et ensuite, chauffé pendant 2 heures sous vide, alors le résultat électrochimique obtenu par introduction de cette électrode dans une pile sans solvant (tout solide) comprenant un polymère (polyether) à 80°C est de 150 20 mAh/g en C/24, alors qu'on ne trouve que 75% de la valeur nominale avec un régime rapide en C/1. En fait, ceci est dû à la mauvaise dispersion entre l'oxyde et le noir de carbone. De plus, la reproductibilité des résultats est incertaine.

25

#### **Exemple 6 – Préparation de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> à partir d'un mélange binaire LiOH-TiO<sub>2</sub>**

30

Dans cet exemple, des particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ont été préparées à partir d'un mélange binaire de LiOH-TiO<sub>2</sub> (anatase) de 10,5g et 16g respectivement, chauffé pendant 18 heures sous air. Le spectre des rayons-X obtenu pour ces particules établit la présence de pics caractéristiques de la structure spinelle du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ainsi que la présence de traces de TiO<sub>2</sub> (rutile) et Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

- 25 -

La poudre de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  obtenue est mélangée avec PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Ce mélange qui constitue l'électrode est appliqué sur une support Exmet en aluminium, puis chauffée pendant 12 heures sous balayage d'azote. L'électrode ainsi obtenue étant alors  
5 chauffée pendant 2 heures sous vide. La dite électrode est assemblée dans une cellule électrochimique d'environ  $4 \text{ cm}^2$  avec un séparateur de type Celgard placé face à face avec le lithium métal comme anode. Le solvant utilisé est de type TESA (tétra-éthylsulfamid) - carbonate d'éthylène (1:1 en volume) avec 1 molaire de LiTFSI (bis (trifluorométhane sulfonimide)).

10

La capacité réversible obtenue dans ce cas est de 140 mAh/g. La capacité obtenue par la synthèse de type binaire est donc sensiblement inférieure à celle obtenue par la synthèse ternaire en présence du carbone.

15 **Exemple 7 - Préparation de particules  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobées de carbone avec du PVDF et du noir de Shawinigan**

Selon la synthèse de l'exemple 1, des particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  sont mélangées avec du PVDF et du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3.  
20 Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet d'aluminium, puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote. Le tout est ensuite chauffé pendant 2 heures sous vide.

De l'oxyde de cobalt  $\text{LiCoO}_2$  est mélangé avec PVDF et du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Puis le mélange ainsi obtenu est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium, l'ensemble ainsi obtenu est alors chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, puis dans une deuxième étape chauffé pendant 2 heures sous vide.

30 L'électrode de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est assemblée dans une batterie lithium-ion face à face à l'électrode de  $\text{LiCoO}_2$  comme cathode avec un séparateur de type Celgard. Le solvant utilisé est de type carbonate d'éthylène - carbonate de méthyle d'éthylène (1 : 1 en volume) avec 1 molaire de bis (trifluorométhane sulfonimide) de lithium.

- 26 -

Le voltage de la batterie tend vers zéro volt (33 mV). La batterie est cyclée entre 1,2 V et 2,8 V. Le voltage moyen est autour de 2,5 V. La capacité irréversible du premier cycle est d'environ 2%. Cette irréversibilité est minimum comparée au 5 système conventionnel carbone/LiCoO<sub>2</sub>. Du fait que les deux électrodes du système Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiCoO<sub>2</sub> sont sans film de passivation, la capacité réversible de la batterie est stable pendant plus de 500 cycles. Sachant que 2,5 V donne 10 70% du voltage moyen du système lithium-ion de type carbone/LiCoO<sub>2</sub>, un déficit de 30 % reste à rattraper. Le manque énergétique à gagner du système carbone/LiCoO<sub>2</sub> peut être comblé par:

- un collecteur de type Exmet à base d'aluminium à l'anode qui permet de réduire le poids de la batterie (système conventionnel carbone/LiCoO<sub>2</sub> utilisant le cuivre comme collecteur de courant de l'anode);
- la diminution de la quantité de LiCoO<sub>2</sub> (absence d'irréversibilité) alors que dans le système classique, l'anode de type carbone consomme une capacité irréversible d'environ 20%, pour former le film de passivation;
- l'augmentation de l'énergie du système Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> en utilisant du phosphate olivine de type LiCoPO<sub>4</sub> à haut voltage ou lithium manganèse à haut voltage dans la cathode;
- l'utilisation d'un séparateur mince de 10 à 15 microns; et
- l'emballage simplifié mince de type métal plastique.

**Exemple 8 - Préparation d'une cellule électrochimique utilisant un solvant de type TESA**

Selon le mode opératoire utilisé dans l'exemple 1, le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est mélangé avec du PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium.

- 27 -

L'ensemble ainsi obtenu est chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, puis pendant 2 heures.

Le graphite naturel NG7 (Kansai Coke, Japon) est mélangé avec du PVDF dans  
5 la proportion massique de 90/10. Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium. L'ensemble ainsi obtenu est chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote puis chauffé pendant 2 heures sous vide.

10 L'électrode de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est montée face à face avec l'électrode de graphite séparée par un Celgard. Le solvant utilisé est le PC + EC + TESA (1 : 1 : 1 en volume) contenant 1 molaire de  $\text{LiPF}_6$  + LiTFSI.

Dans cet exemple l'électrode de graphite est utilisée comme cathode et la réaction d'intercalation est une réaction électrolytique de la double couche dont  
15 l'anion  $\text{PF}_6^-$  est absorbé à la surface du graphite. Les limites de voltage de cyclage sont comprises entre 1,5 V et 3,0 V, pour un potentiel moyen de 2,25 V. Cette valeur de voltage moyen augmente la densité d'énergie de 50% comparativement aux valeurs obtenues pour un système conventionnel carbone-carbone.

20 L'efficacité du premier cycle est de 96%. Après 200 cycles, aucune perte de capacité n'a été observée.

**Exemple 9 – Préparation de particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobées de carbone  
25 utilisant un polyol comme source de carbone**

87g de particules de  $\text{TiO}_2$  de structure anatase enrobées avec le polyol (de type XP-413 de la compagnie Kronos de Varennes) sont mélangés avec 35,4g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Limetech, Canada). Le mélange des deux composés se fait en présence  
30 d'eau dans un Jar milling. Les proportions mélange-billes en zircon-vide sont de 1/3-1/3-1/3. Le temps de broyage est de 24h. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. La calcination de la poudre obtenue est effectuée dans un four rotatif (de fabrication interne) sur deux paliers de températures. Le

- 28 -

- premier palier est à 400°C pendant une heure et le second palier à 850°C pendant 3 heures sous une atmosphère contrôlée d'azote. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre synthétisée montre bien l'obtention de nano (mise en évidence par MEB) particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  de structure spinelle.
- 5 L'analyse du taux de carbone réalisée par la méthode carbon sulfur Detector (modèle CS444, Leco, USA), montre bien qu'il en reste une quantité de 2% en poids dans la structure de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

**Exemple 10 - Préparation de particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  utilisant du polyéthylène glycol comme source de carbone**

87 grammes de  $\text{TiO}_2$  de structure anatase (XP-406 de la compagnie Kronos, Varennes) sont mélangés avec 35,4g de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Limetech, Canada) et avec 8 grammes de PE-PO. Les trois composés sont mélangés en présence d'eau dans un Jar milling. Les proportions mélange-billes en zircon-volume libre sont de 1/3-1/3-1/3. Le temps de broyage est de 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. La calcination de la poudre obtenue est effectuée dans un four rotatif (de fabrication interne) sur deux plateaux de températures. Le premier est à 400°C pendant une heure et le second à 850°C pendant 3 heures sous une atmosphère contrôlée d'azote. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre synthétisée montre bien l'obtention d'une structure spinelle avec des nano particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , la taille des particules est mise en évidence par MEB. L'analyse du taux de carbone obtenu est réalisée par la méthode carbon sulfur Detector (modèle CS444, Leco, USA). Elle montre bien que 2% en poids de carbone restent présents dans la structure de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

**Exemple 11 – préparation de particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobées de carbone par calcination et à partir de particules de  $\text{TiO}_2$  enrobées**

30 87 grammes de particules de  $\text{TiO}_2$  de structure anatase enrobées de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (de type XP-414 de la compagnie Kronos, Varennes) sont mélangées avec 35,4 grammes de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Limetech, Canada) et avec 7 grammes de noir de Shawinigan. Les trois composés sont mélangés en présence d'eau dans un Jar

- 29 -

milling. Les proportions mélange-billes en zircon-vide sont de 1/3-1/3-1/3. Le temps de broyage est de 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. La calcination de la poudre obtenue est réalisée dans un four rotatif (de fabrication interne) en deux paliers. Le premier pallier est de 400°C 5 pendant une heure et le second palier est à 850°C pendant 3 heures sous une atmosphère contrôlée d'azote. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre synthétisée montre bien l'obtention de la structure spinelle avec des nano particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , la taille des particules étant mesurée par MEB. L'analyse du taux de carbone, réalisée par la méthode carbon sulfur Detector (modèle 10 CS444, Leco, USA), montre bien que 1,95% en poids de carbone est présent dans la structure de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

**Exemple 12 – Préparation de particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  à partir de particules de  $\text{TiO}_2$  enrobées mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -polyols**

15 87 grammes de particules de  $\text{TiO}_2$  de structure anatase enrobées d'un mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Polyols (de type XP-415 de la compagnie Kronos, Varennes) sont mélangés avec 35,4 grammes de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Limetech, Canada) et avec 7 grammes de noir de Shawinigan. Les trois composés sont mélangés en présence d'eau dans un Jar milling. Les proportions mélange-billes en zircon volume libre sont de 20 1/3-1/3-1/3. Le temps de broyage est de 24 heures. La pâte obtenue est séchée à 120°C pendant 12 heures. La calcination de la poudre obtenue est effectuée dans un four rotatif (de fabrication interne) par deux paliers de températures. Le premier palier est à 400°C pendant une heure et le second palier est à 850°C 25 pendant 3 heures sous une atmosphère contrôlée d'azote. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre synthétisée montre bien l'obtention d'une structure spinelle avec des nano particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , la taille des particules est mesurée par MEB. L'analyse du taux de carbone, réalisée par la méthode carbon sulfur Detector (modèle CS444, Leco, USA), montre bien qu'il en reste 1,95% en 30 poids dans la poudre de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

**Exemple 13 – Préparation d'une batterie avec des particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobées de carbone et avec EC + PC + DMC comme solvant**

- 30 -

Selon le mode opératoire de l'exemple 1, du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est mélange avec du PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Ce mélange est appliqué sur une électrode Exmet en aluminium. Le tout chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, puis pendant 2 heures sous vide.

Le carbone à grande surface (PICA, FRANCE) est mélange avec du PVDF dans une proportion massique de 20/80. Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium. Le tout chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote puis chauffé pendant 2 heures sous vide.

L'électrode de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est montée face à face avec une électrode du carbone comme cathode séparée par un Celgard. Le solvant utilisé est le EC + PC + DMC (1:1:1 en volume) contenant 1 molaire de LiTFSI+LiBF<sub>4</sub>.

Dans cet exemple, l'électrode du carbone est utilisée comme cathode. La réaction d'intercalation dans ce cas est une réaction électrolytique de double couche dont les anions PF<sub>6</sub> et TFSI sont absorbés à la surface du carbone. Les limites de voltage de cyclage sont entre 1,5 V et 3,0 V, avec un potentiel moyen de 2,25 V. Cette valeur de voltage moyen augmente la densité d'énergie de 50% comparativement au système conventionnel carbone-carbone.

L'efficacité du premier cycle est de 96%. Après 200 cycles aucune perte de capacité n'a été observée.

**Exemple 14 – Préparation d'une batterie à partir de particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> enrobées de carbone**

Selon le mode opératoire de l'exemple 1, du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> est mélange avec du PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Ce mélange est appliqué sur une électrode de type Exmet en aluminium. Le tout chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote à une température de 120°C, puis 2 heures sous vide, à une température de 120°C.

- 31 -

Un polymère conducteur de type polyaniline est mélangé avec du PVDF et avec du noir de Shawinigan dans la proportion massique 87/10/3. Le mélange ainsi obtenu est appliqué sur une électrode Exmet en aluminium puis chauffé pendant 12 heures sous balayage d'azote, à une température de 120°C, puis chauffé 5 pendant 2 heures sous vide, à une température de 120°C.

L'électrode de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est montée face à face avec l'électrode de carbone comme cathode séparée par un Celgard. Le solvant utilisé est le EC + PC + DMC ( 1: 1 :1 en volume), communément appelé, contenant 1 molaire de 10  $\text{LiTFSI}+\text{LiBF}_4$ .

Dans cet exemple, l'électrode polymère conducteur est utilisée comme cathode. La réaction d'intercalation est alors une réaction de dopage des anions  $\text{PF}_6^-$  et TFSI à travers les chaînes du polymère conducteur. Les limites de voltage de 15 cyclage sont comprises entre 1,5 V et 3,0 V avec un potentiel moyen de 2,25 V. Les performances observées sont comparables à celles obtenues dans l'exemple précédent.

En conclusion, les particules selon la présente invention présentent de façon 20 surprenante une remarquable capacité à l'épandage, une excellente capacité nominale, une excellente stabilité au cyclage, et une puissance à haut courant remarquable des dispositifs électrochimiques qui les incorporent notamment au niveau des électrodes, ainsi qu'une flexibilité au niveau de l'épaisseur des électrodes que l'on peut préparer à partir de ces particules.

25 Ainsi à 12 C (5 minutes) les particules sous forme nano donnent 90 % de la capacité nominale, alors que les macroparticules correspondantes ne développent que 50 % de la capacité. Les macros ont par ailleurs une limitation à des courants inférieurs à 5 C. Les nano particules n'ont pas de limitation.

30 Par ailleurs, si le prétraitement du mélange initial n'est pas optimisé, par exemple, si le temps de broyage est inférieur à 15 minutes, la synthèse du

- 32 -

mélange en présence de carbone donne naissance à des particules macroscopiques.

De plus, la diffusion du lithium est plus rapide dans le cas des nano-particules.

5

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général,

10 les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

15

**Revendications**

1. Procédé de synthèse de particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (de préférence de structure spinelle) enrobées de carbone, lesdites particules comprenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ;  
5
- 10 ledit procédé comprenant les étapes de:
  - a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire (de préférence d'un mélange ternaire intime)  $\text{TiO}_x - \text{Li}_z\text{Y} -$  carbone, dans lequel
- 15
  - x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
  - z représentant 1 ou 2, et
  - Y représentant un radical choisi parmi  $\text{CO}_3$ , OH, O, et  $\text{TiO}_3$ , ou un mélange de ces derniers; et
- 20
  - b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, les conditions opérationnelles, plus particulièrement les conditions de concentration en composants du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à donner une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .
- 25
2. Procédé de synthèse de particules de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (de préférence de structure spinelle) enrobées de carbone,  $\alpha$  représentant un nombre supérieur à zéro et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; lesdites particules contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus  
30

- 34 -

préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ;

5 ledit procédé comprenant les étapes de:

- a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire intime  $\text{TiO}_x$  -  $\text{LiY}$  – carbone dans lequel
  - x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
  - z représentant 1 ou 2, et
  - Y représentant un radical choisi parmi  $\text{CO}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ , et  $\text{TiO}_3$ , ou un mélange de ces derniers; et
- b) chauffage, de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, de préférence à une température comprise entre 400 et 1.000 °C,

les conditions opérationnelles, plus spécifiquement les concentrations en composants du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à permettre une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , et

la source d'au moins un métal Z étant ajoutée au mélange réactionnel de préférence dans l'étape a) dudit procédé à une teneur qui est de préférence de 0,1 à 2 % en poids, exprimée par rapport à la masse du dit mélange ternaire.

3. Procédé de synthèse de particules de formule  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ , (de préférence de structure spinelle), dans laquelle  $\beta$  est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,5, enrobées de carbone, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co, lesdites particules contenant de 0,01 à 10 %, de préférence de 1 à 6 %, plus préférentiellement encore d'environ 2 % en poids de carbone, la quantité de

- 35 -

carbone étant exprimée par rapport à la masse totale des particules de formule  
 $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ ,

ledit procédé comprenant les étapes de:

5

- a) préparation d'une dispersion d'un mélange ternaire intime  $\text{TiO}_x$  -  $\text{LiY}$  – carbone dans lequel
  - x représentant un nombre se situant entre 1 et 2,
  - z représentant 1 ou 2, et
  - Y représentant un radical choisi parmi  $\text{CO}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$ , et  $\text{TiO}_3$ , ou un mélange de ces derniers; et
- b) chauffage de la dispersion obtenue dans l'étape précédente, de préférence réalisé à une température comprise entre 400 et 1000 °C,

10

15

20

25

30

les conditions opérationnelles, plus spécifiquement les concentrations en composants du mélange ternaire soumis à dispersion, étant choisies de façon à permettre une conversion, de préférence une conversion complète, des produits de départ en  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ , et

la source d'au moins un métal Z étant ajoutée au mélange réactionnel de préférence dans l'étape a) dudit procédé à une teneur qui est de préférence de 0,1 à 2 % en poids, exprimée par rapport à la masse du dit mélange ternaire.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'on chauffe la dispersion du mélange ternaire jusqu'à une température d'environ 600°C.
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'on chauffe la dispersion en deux étapes, la première étape s'effectuant jusqu'à ce que la dispersion

- 36 -

atteigne une température d'environ 400°C, la seconde étape s'effectuant jusqu'à environ 600°C.

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel la première étape s'effectue par chauffage rapide jusqu'à environ 400°C, de préférence pendant une période de 1 à 4 heures.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, dans lequel que la seconde étape s'effectue par chauffage lent, d'une durée qui est de préférence d'au moins quatre heures.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel au moins une étape, qui est de préférence l'étape a), s'effectue sous air.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, dans lequel au moins une étape, qui est de préférence l'étape b), s'effectue au moins en partie sous atmosphère inerte.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel la dispersion du mélange ternaire est préparée à l'aide d'eau et/ou d'au moins un solvant qui est préférentiellement un solvant organique, ledit solvant organique étant choisi de façon avantageuse dans le groupe constitué par les cétones, les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures insaturés, les alcools et les mélanges de ces derniers, plus préférentiellement encore la dispersion du mélange ternaire est préparée à l'aide d'eau, d'acétone, d'heptane, de toluène ou à l'aide d'un mélange de ces derniers.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la dite dispersion est préparée à sec sans solvant.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le composé  $\text{Li}_z\text{Y}$  comprend au moins un composé choisi dans le groupe constitué par  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  et  $\text{LiOH}$ .

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le composé  $\text{Li}_z\text{Y}$  comprend exclusivement du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , ledit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  étant de préférence présent à raison de 25 à 30 % en poids par rapport à la masse totale du mélange ternaire.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel la dispersion est obtenue par broyage mécanique, de préférence par broyage mécanique à haute énergie, de préférence à sec et par Jar milling de préférence avec un solvant.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que  $\text{TiO}_x$  est de type  $\text{TiO}_2$  anatase ou rutile (de préférence de type  $\text{TiO}_2$  anatase) ou un mélange des deux et que le  $\text{TiO}_2$  est de préférence présent dans ledit mélange ternaire à des concentrations de 58 à 71 % en poids.
16. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé  $\text{Li}_z\text{Y}$  comprend du  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , ce  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  étant présent de préférence à raison de 43 à 48 % en poids par rapport à la masse totale du mélange ternaire.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel le carbone:
- choisi dans le groupe constitué par les graphites naturels ou artificiels, les noirs de carbone (de préférence les noirs d'acétylène), les noirs de Shawinigan, les noirs de Ketjen, et les cokes (de préférence les cokes de pétrole) est ajouté au milieu réactionnel, de préférence au début de la préparation de la dispersion du mélange ternaire;
  - est produit au cours dudit procédé, de préférence à partir d'au moins une matière organique libre, telle qu'un polymère, présent dans le milieu réactionnel; ou
  - est produit à la surface des particules par calcination d'une matière organique et/ou inorganique déposée, au cours dudit

- 38 -

procédé, sur la surface des particules de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et/ou sur la surface des particules à base de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> et/ou sur la surface d'au moins un des réactifs utilisés (de préférence le TiO<sub>2</sub>) pour la préparation de la dispersion dudit mélange ternaire.

5

**18.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel le carbone est sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 2 m<sup>2</sup>/g, de préférence sous forme de particules ayant une surface spécifique supérieure ou égale à 50 m<sup>2</sup>/g.

10

**19.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 et 10 à 18 conduit en présence d'une atmosphère contenant de l'oxygène, une partie du carbone présent dans le milieu réactionnel étant alors consommée durant ledit procédé.

15

**20.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 et 9 à 16, caractérisé en ce que l'enrobage de carbone est obtenu à partir de la présence dans le milieu réactionnel:

20

- d'une poudre de carbone de Shawinigan; et /ou
- d'au moins un polymère qui est de préférence un polyol ou un copolymère polyéthylène-polyoxyde d'éthylène.

25

**21.** Procédé selon la revendication 15, dans lequel le TiO<sub>2</sub> utilisé comme produit de départ est enrobé d'au moins une matière inorganique, de préférence d'une matière inorganique qui comprend de préférence un oxyde d'aluminium et/ou un oxyde de zirconium, plus préférentiellement encore qui comprend du Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et /ou du ZrO<sub>2</sub>.

30

**22.** Procédé selon la revendication 15, dans lequel le TiO<sub>2</sub> utilisé est enrobé de matière hybride inorganique-organique.

- 39 -

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, dans lequel la taille des particules du mélange ternaire est comprise entre 100 nanomètres et 10 micromètres, de préférence elle est inférieure à 1 micromètre, plus préférentiellement encore entre 200 et 300 macromètres.

5

24. Particules susceptibles d'être obtenues par mise en œuvre d'un des procédés définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 23.

10 25. Particules comportant un noyau enrobé de carbone, le noyau desdites particules étant :

15

- à base de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ; et ou
- à base de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , dans laquelle  $\alpha$  est supérieur à 0 et inférieur ou égal à 0,33, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co; et ou
- à base d'au moins un composé de formule  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  dans lequel  $\beta$  est supérieur à 0 et /ou inférieur ou égal à 0,5, Z représentant une source d'au moins un métal choisi de préférence dans le groupe constitué par Mg, Nb, Al, Zr, Ni, Co.

20

26. Particules selon la revendication 25, dans lesquelles le noyau est constitué majoritairement, de préférence au moins 65 %, de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou d'un mélange de ces derniers.

25

27. Particules selon la revendication 26, dans lesquelles le noyau est exclusivement constitué de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , de  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  ou d'un mélange de ces derniers.

30

28. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 27 ayant une capacité réversible, mesurée selon la méthode définie dans la description, qui est comprise entre 155 et 170 mAh/g.

- 40 -

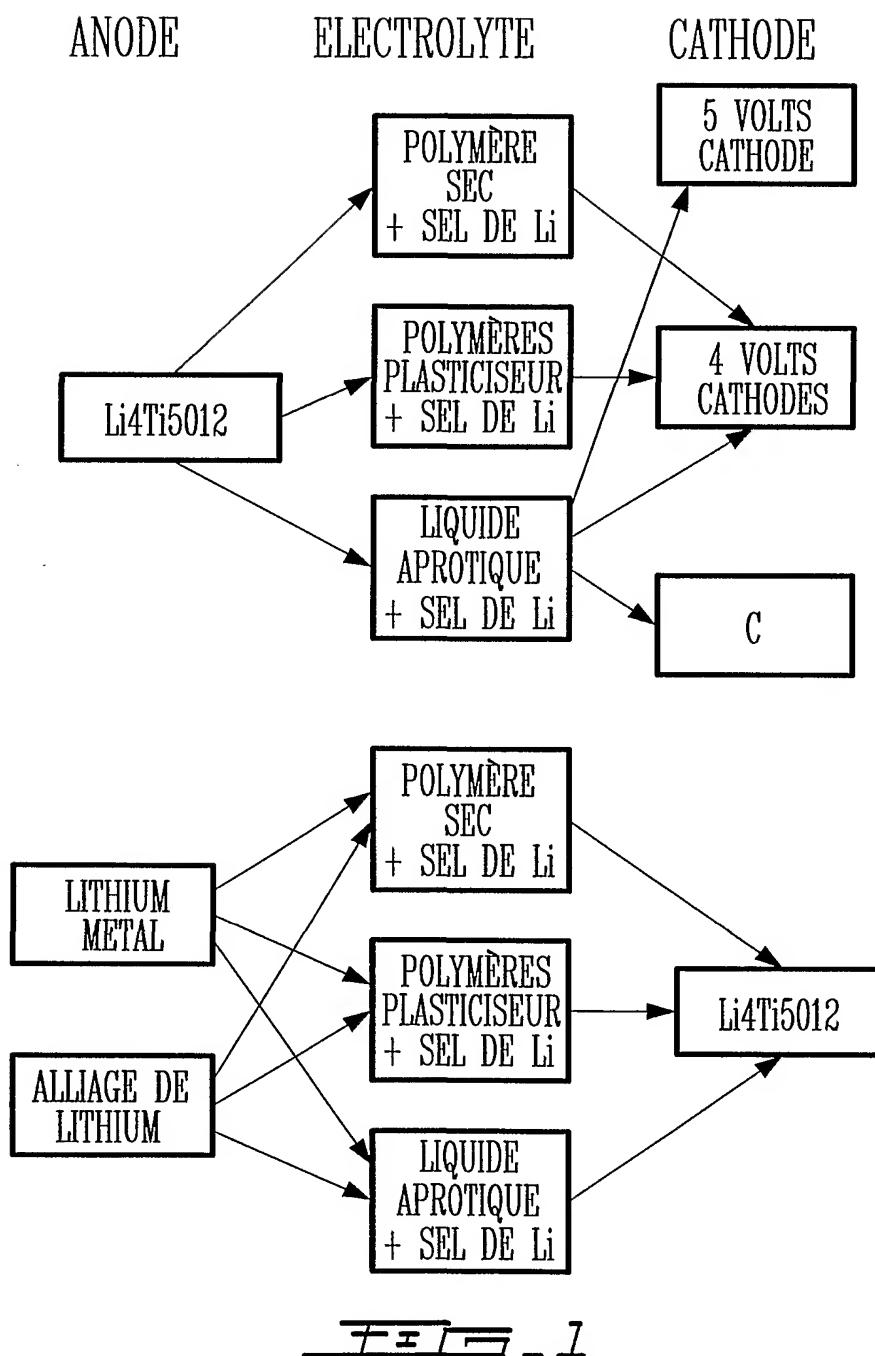
29. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 28, constituées d'un noyau de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  enrobé d'une couche de carbone.
30. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 29, d'une taille mesurée au microscope électronique à balayage qui est comprise entre 10 et 950 nanomètres.  
5
31. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 30, lesdites particules étant caractérisées en ce que la taille des noyaux, mesurée au microscope électronique à balayage, est comprise entre 10 et 500 nanomètres.  
10
32. Particules selon l'une quelconque des revendications 23 à 31, dans lesquelles l'épaisseur de l'enrobage, mesurée au microscope électronique à balayage, varie entre 10 et 450 nanomètres, de préférence l'épaisseur de l'enrobage varie entre 20 et 300 nanomètres.  
15
33. Cathode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique de type recyclable) comprenant des particules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 23 à 32.  
20
34. Anode de générateur électrochimique (de préférence de générateur électrochimique recyclable) comprenant des particules telles que définies dans l'une quelconque des revendications 23 à 32.  
25
35. Générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type lithium comportant une anode de type lithium métallique et une cathode de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_2$  et/ou  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$ , la cathode dans ladite batterie étant telle que définie dans la revendication 33.  
30
36. Générateur électrochimique (de préférence de type rechargeable) de type Lithium ion comprenant une anode de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type

- 41 -

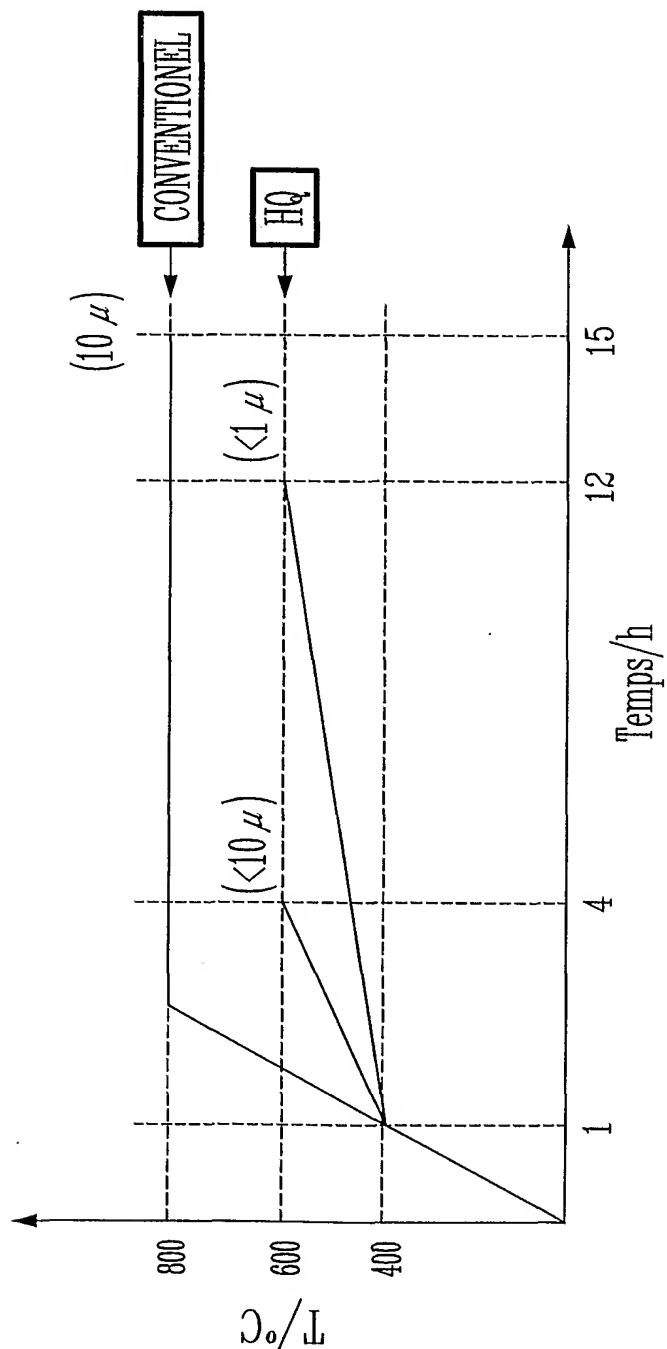
$\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  et une cathode de type  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  et/ou  $\text{LiNiO}_2$  dans laquelle l'anode est telle que définie dans la revendication 34.

- 5      37. Générateur électrochimique selon la revendication 35 ou 36, dont l'anode et/ou la cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).
- 10     38. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 34 à 37 ne nécessitant aucune formation préalable de la batterie.
- 15     39. Supercapaciteur de type hybride comprenant une anode de type  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou de type  $\text{Li}_{(4-\alpha)}\text{Z}_\alpha\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et/ou  $\text{Li}_4\text{Z}_\beta\text{Ti}_{(5-\beta)}\text{O}_{12}$  et une cathode de type graphite ou carbone à grande surface spécifique dans laquelle l'anode est telle que définie dans la revendication 34, ne demandant aucune formation préalable du supercapaciteur.
- 20     40. Supercapaciteur selon la revendication 38 ou 39 dans lequel l'anode et/ou la cathode sont équipées d'un collecteur de courant d'aluminium plein ou de type Exmet (expanded metal).
- 25     41. Générateur selon l'une quelconque des revendications 35 à 38, dans laquelle l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.
42. Supercapaciteur selon la revendication 39 ou 40, dans lequel l'électrolyte est de nature polymère sec, gel, liquide ou céramique.

1 / 16



2/16



	CONVENTIONNEL	HQ
MATERIAUX DE DÉPART	BINAIRE	TERNAIRE
ATMOSPHÈRE	OXYGÈNE, N <sub>2</sub>	AIR
SYNTÈSE T (°C)	800	600
TAILE DES PARTICULES ( $\mu\text{m}$ )	10	1
IMPURETÉS	TiO <sub>2</sub> , Li <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	-

~~FIGURE - 2~~

3 / 16

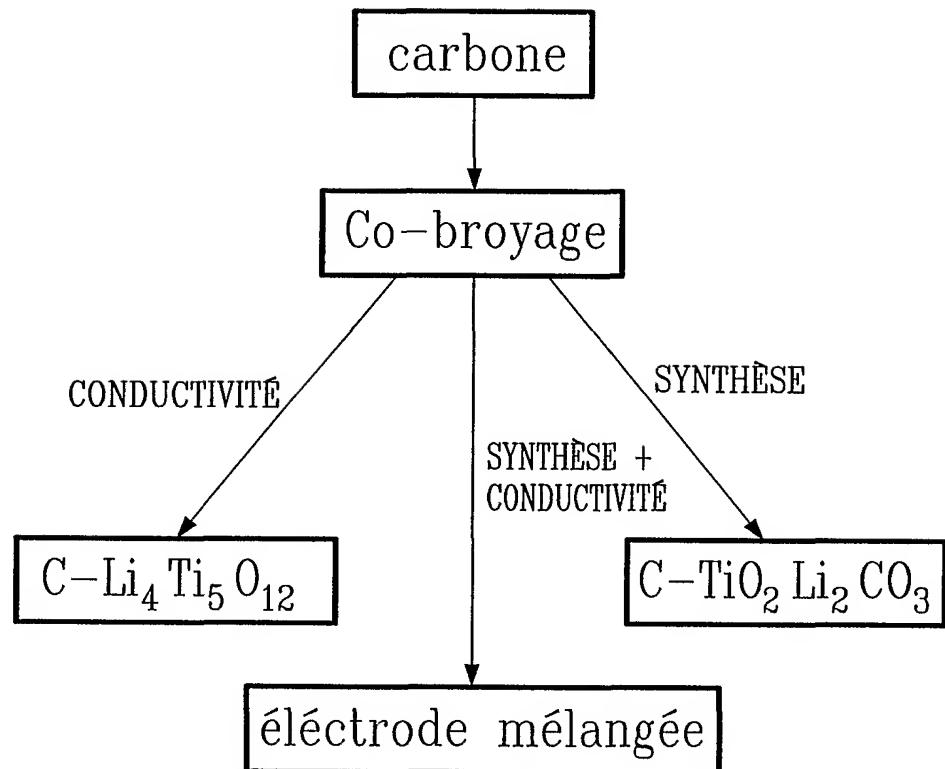
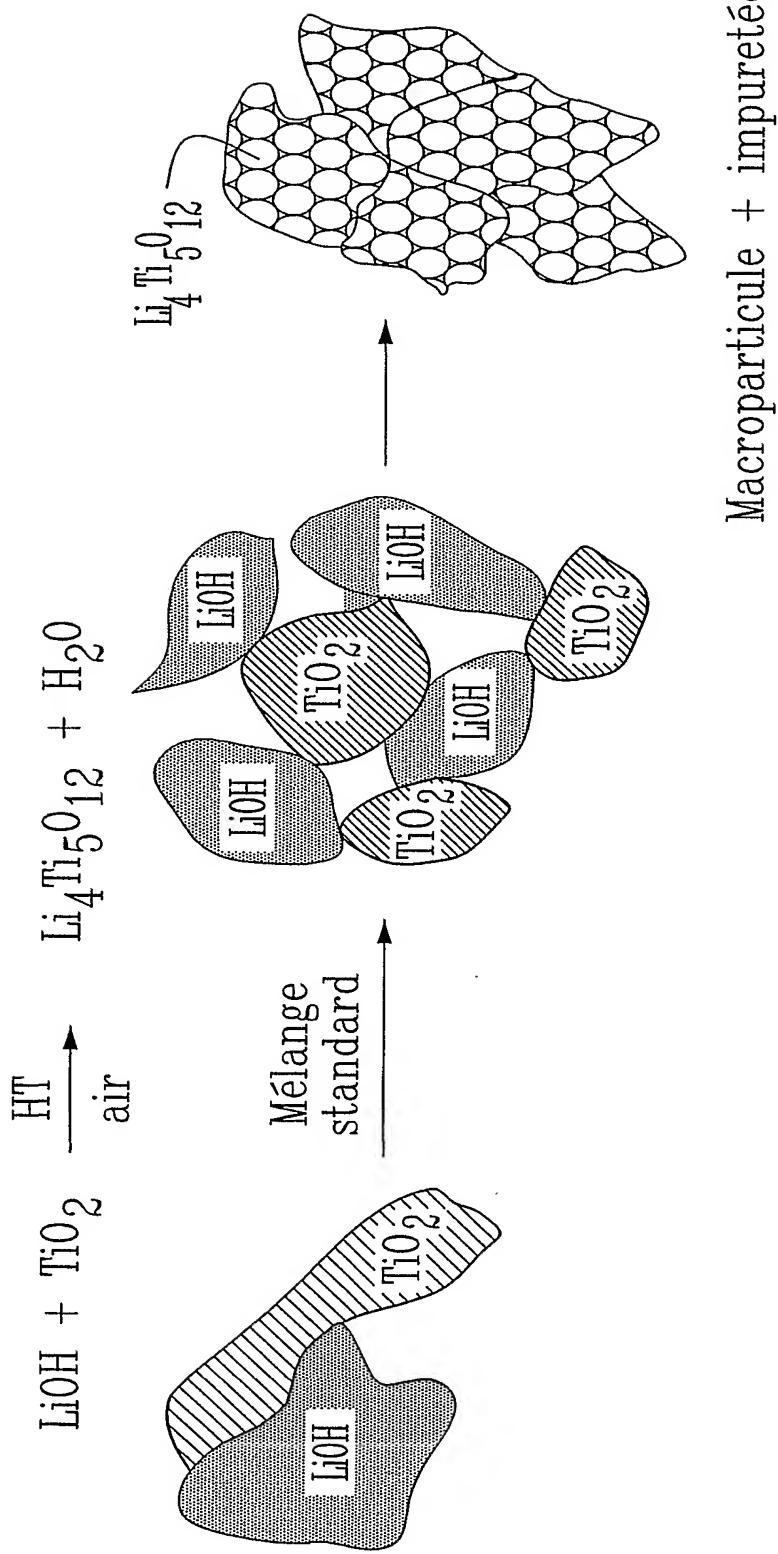


FIGURE - 3

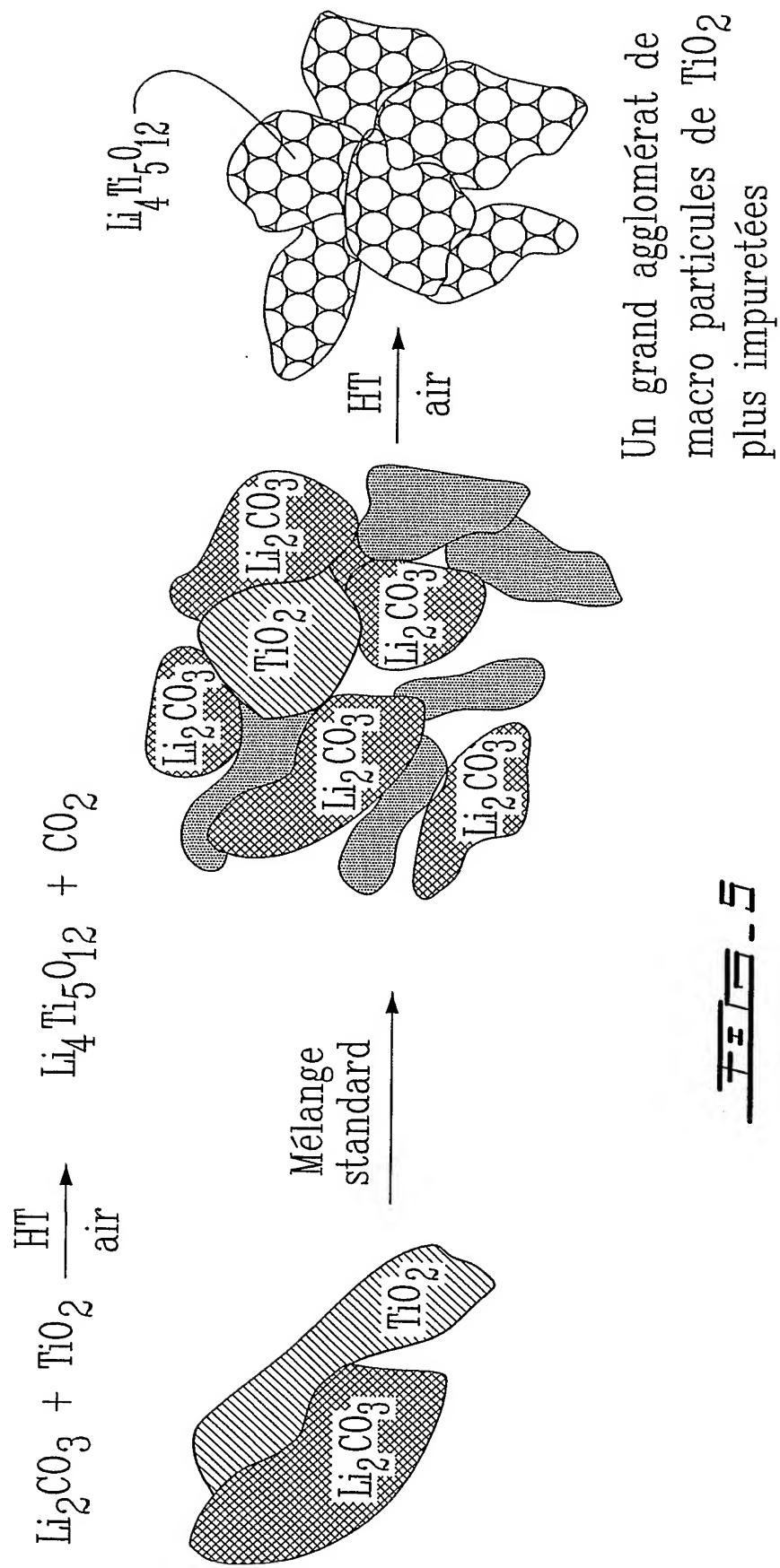
4 / 16

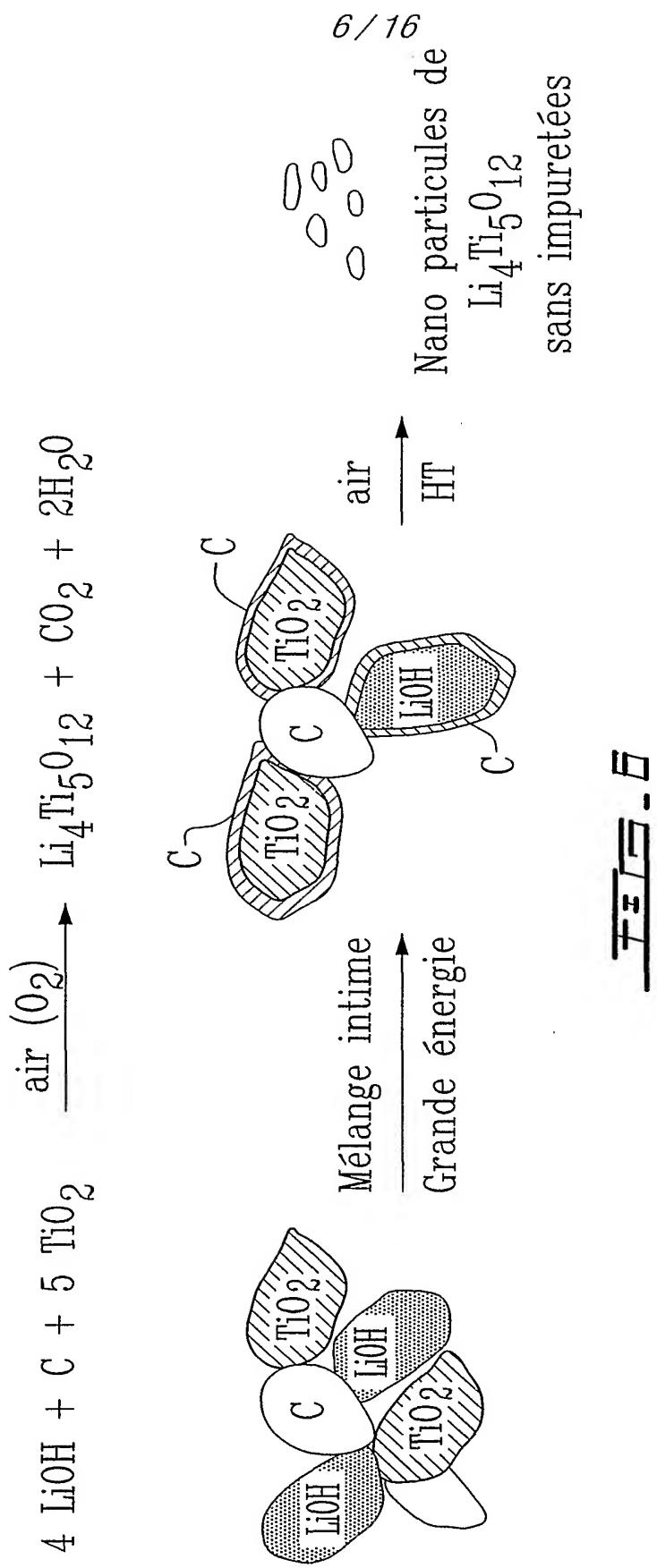


Macroparticule + impuretées

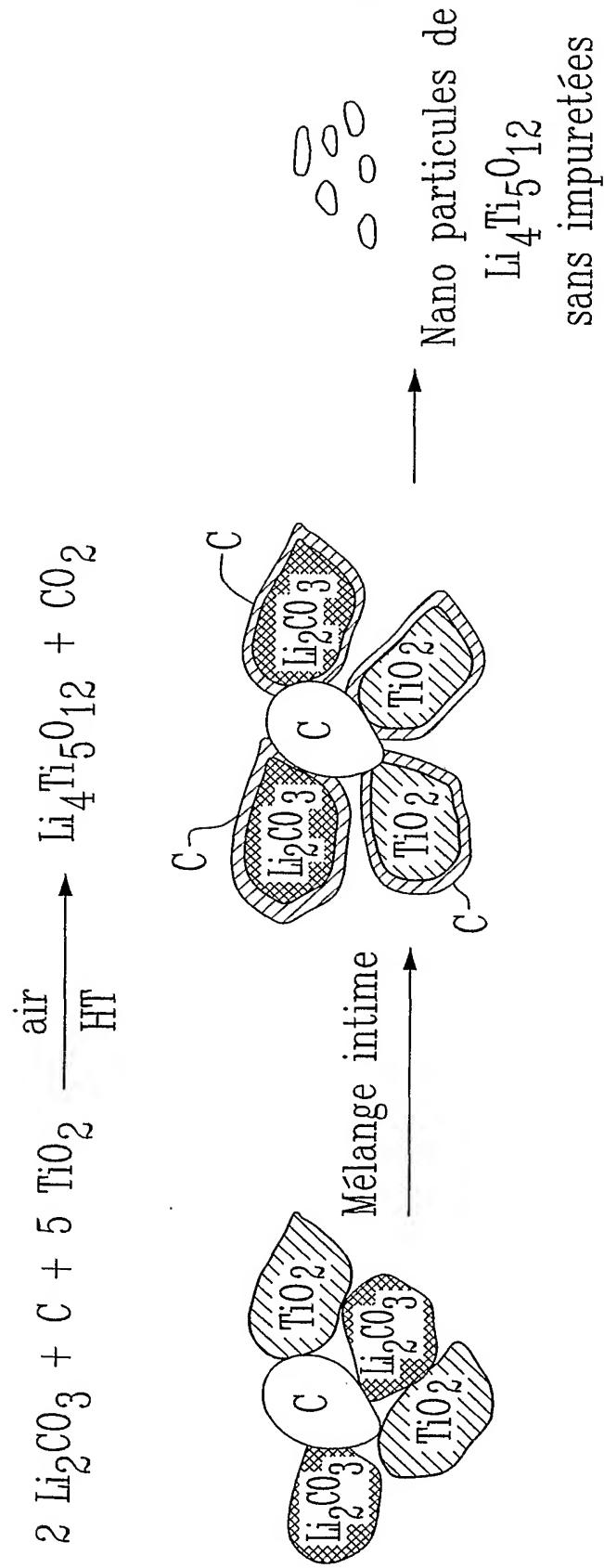
~~FIG - 4~~

5/16

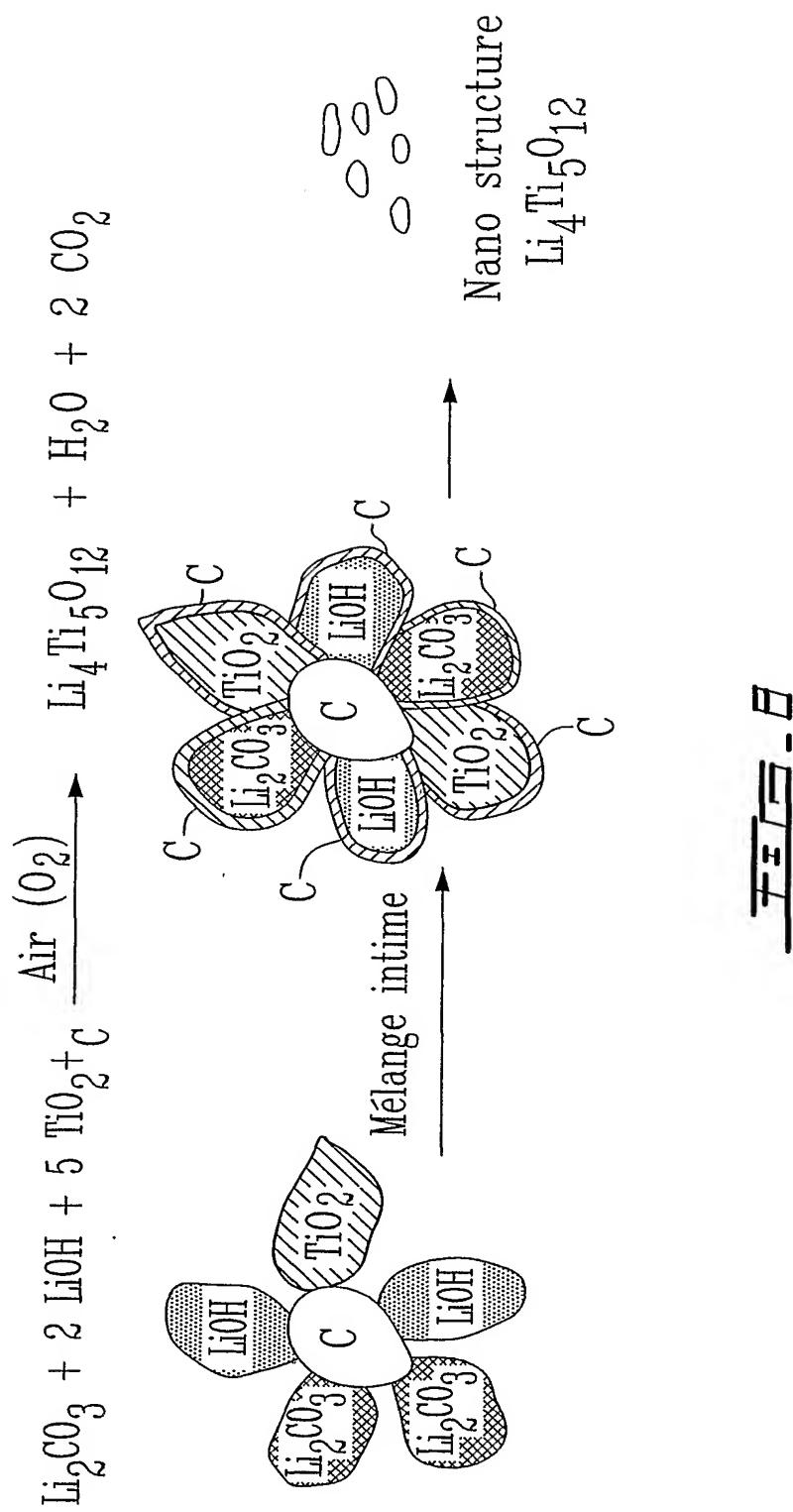




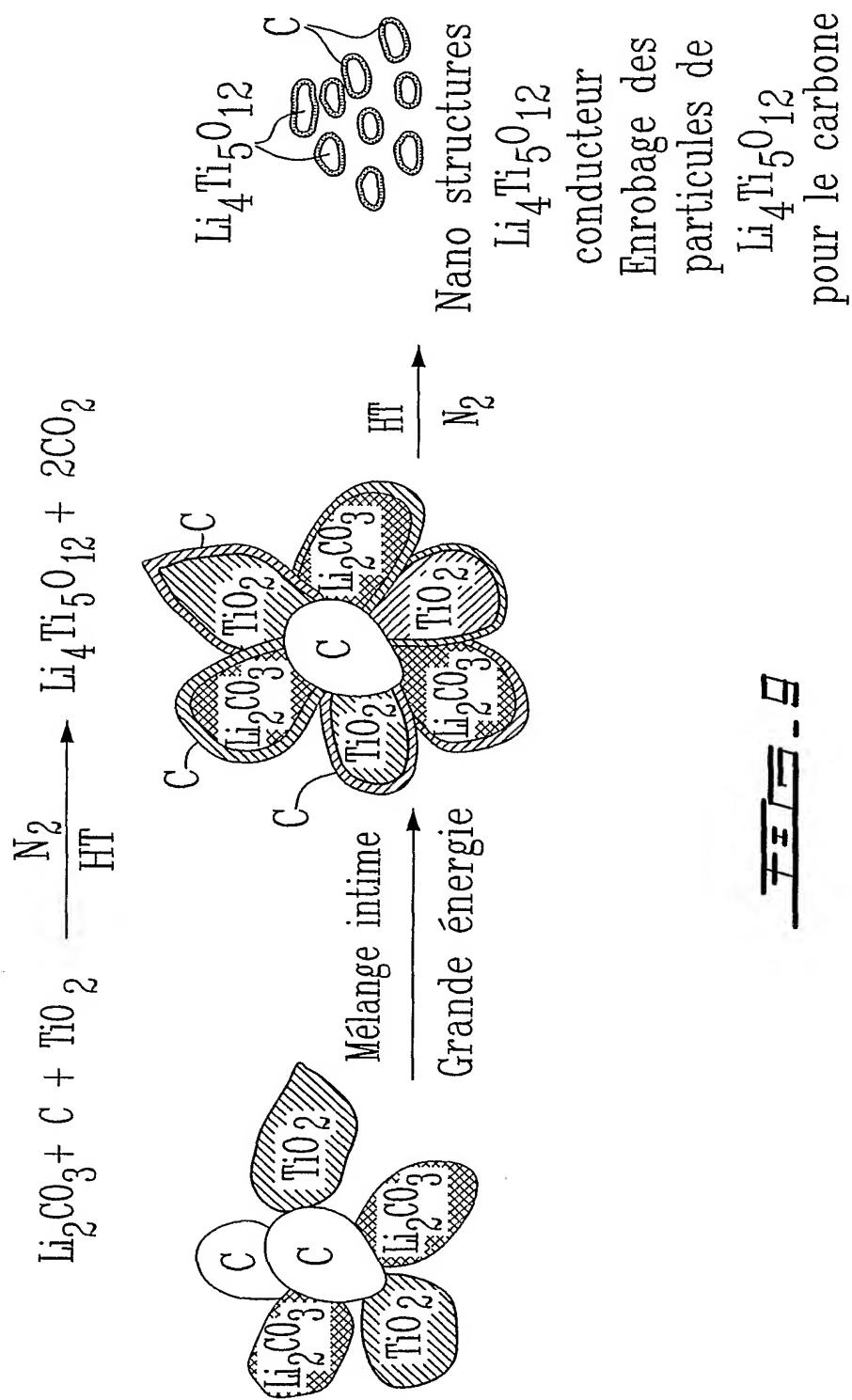
7/16

~~FIG - 7~~

8/16

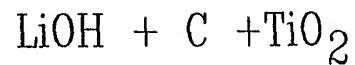


9 / 16

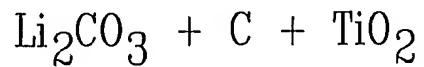


10 / 16

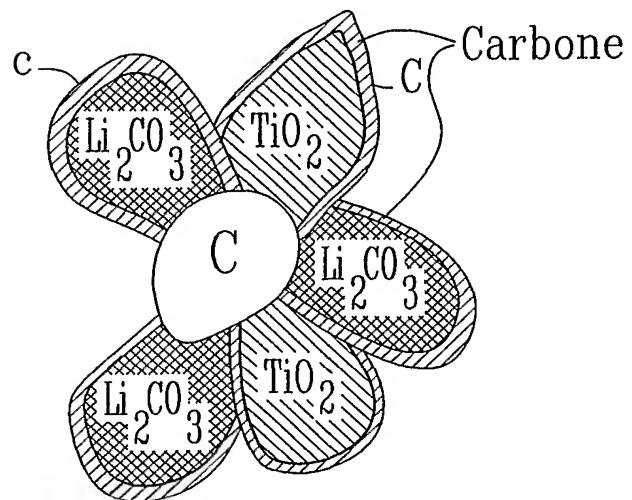
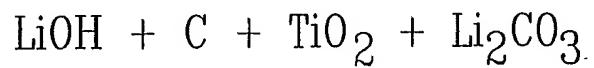
Avantage du prétraitemet  
du mélange à haute énergie



ou

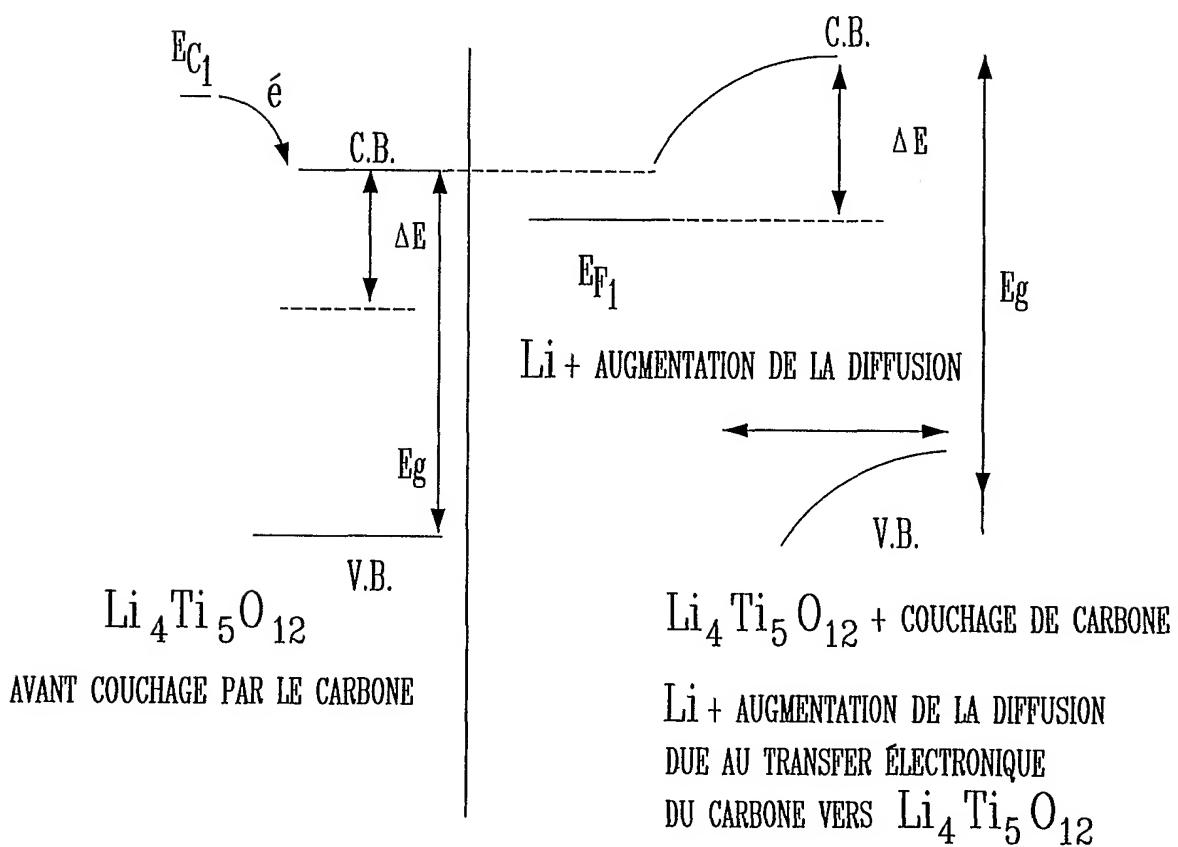


ou

FIGURE - 10

11 / 16

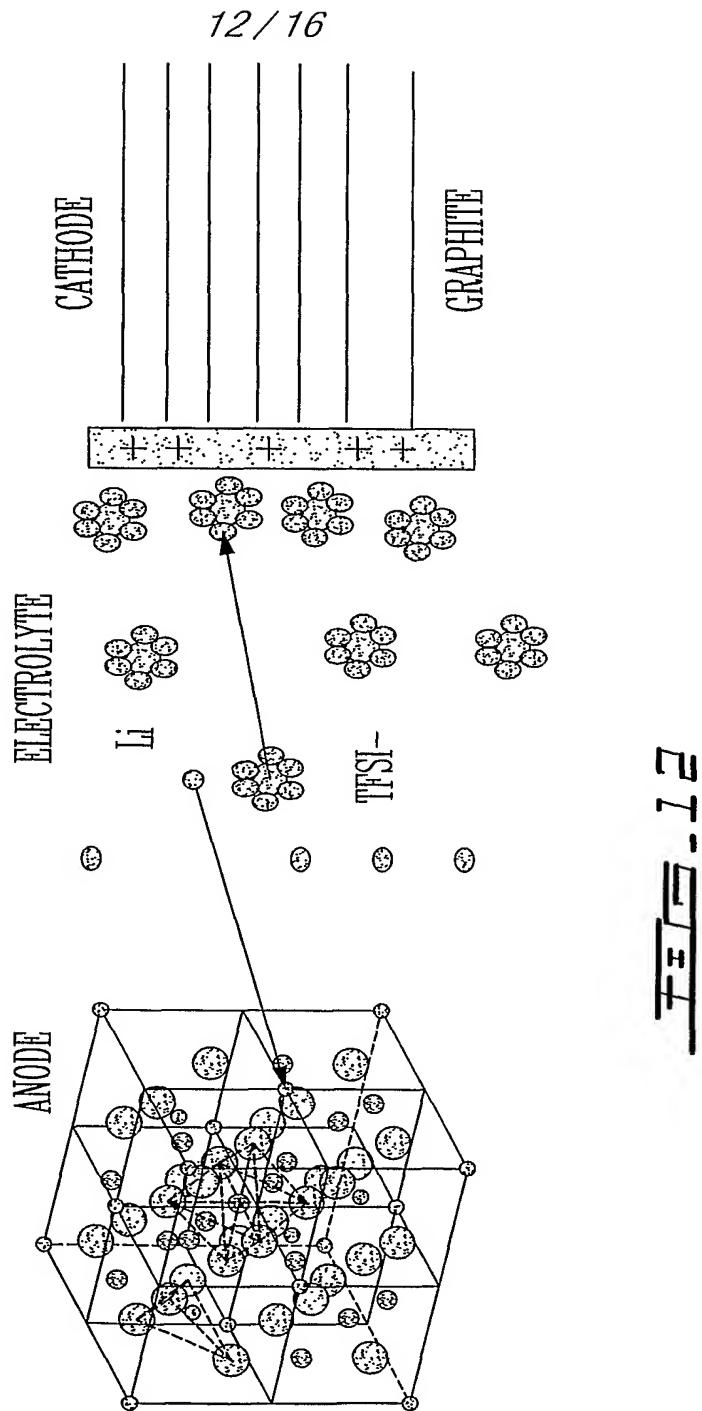
O (ENERGIE LIBRE DE L'ÉLECTRON SOUS VIDE)



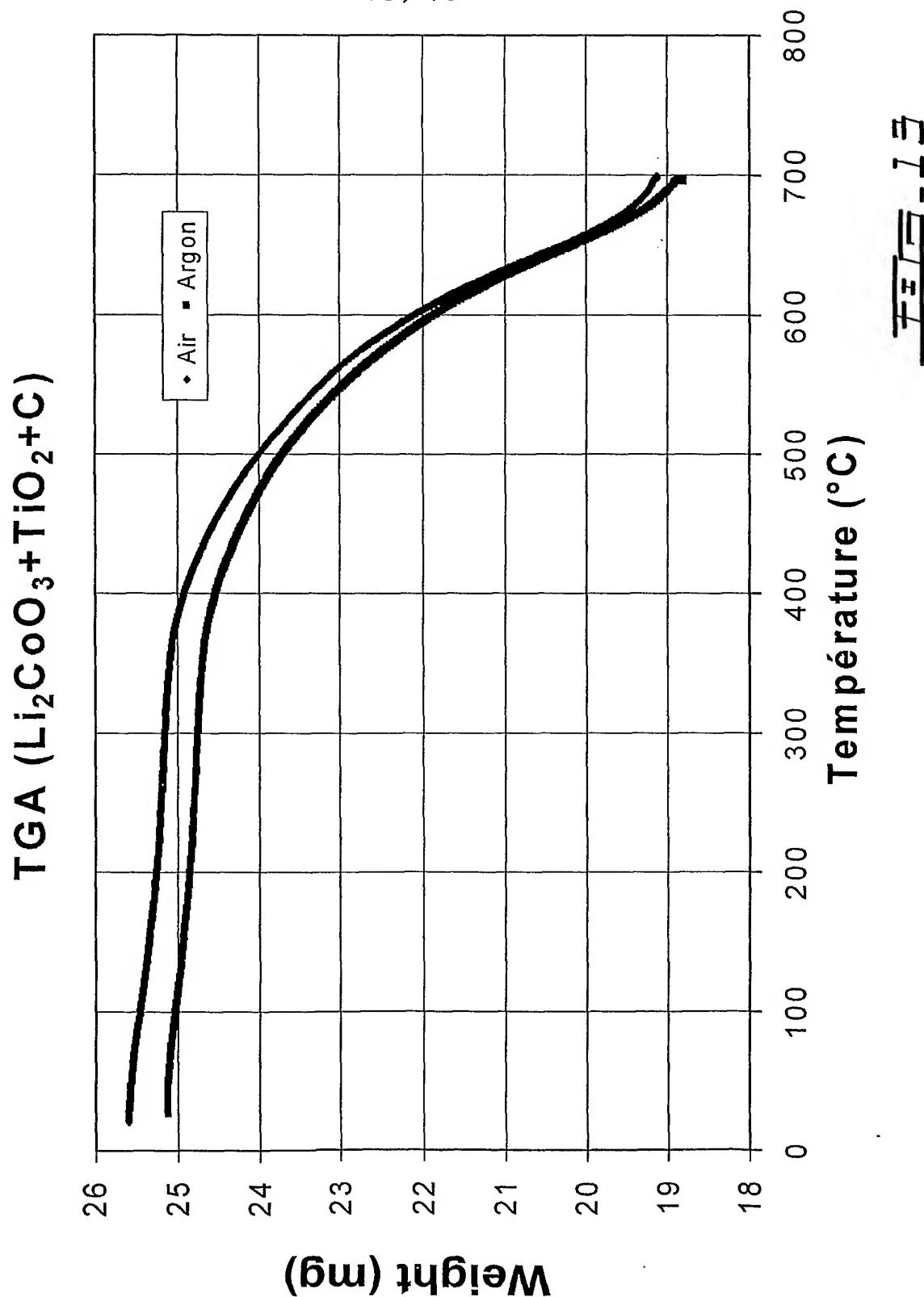
FÉT - 11

## NOUVELLE TECHNOLOGIE BASEE SUR UN SUPERCAPACITEUR HYBRIDE

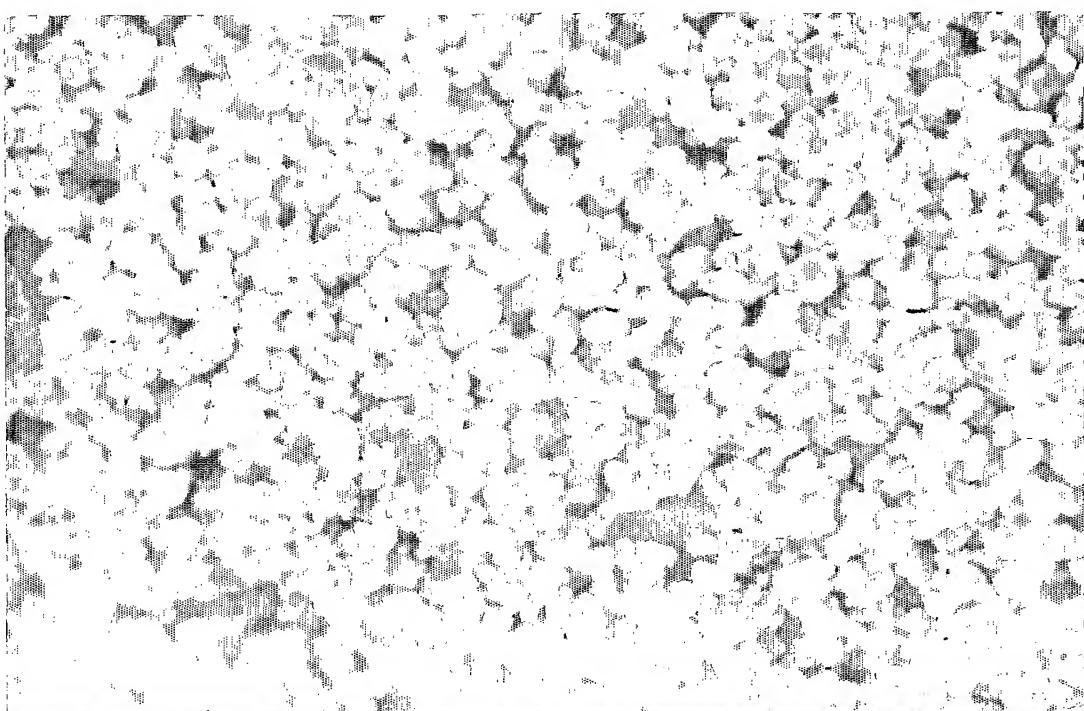

  
 TYPE SPINELLE



13/16

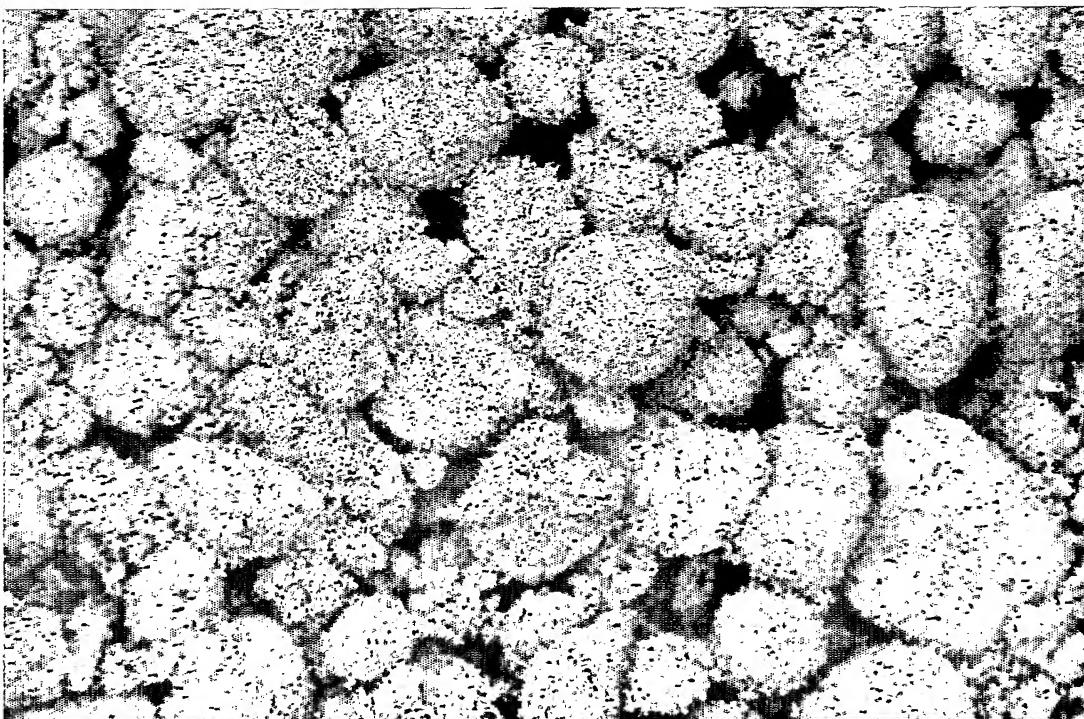


14/16



S-4700HQ 1.0kV 2.2mm x20.0k SE(U) 11/12/2001

2.00um

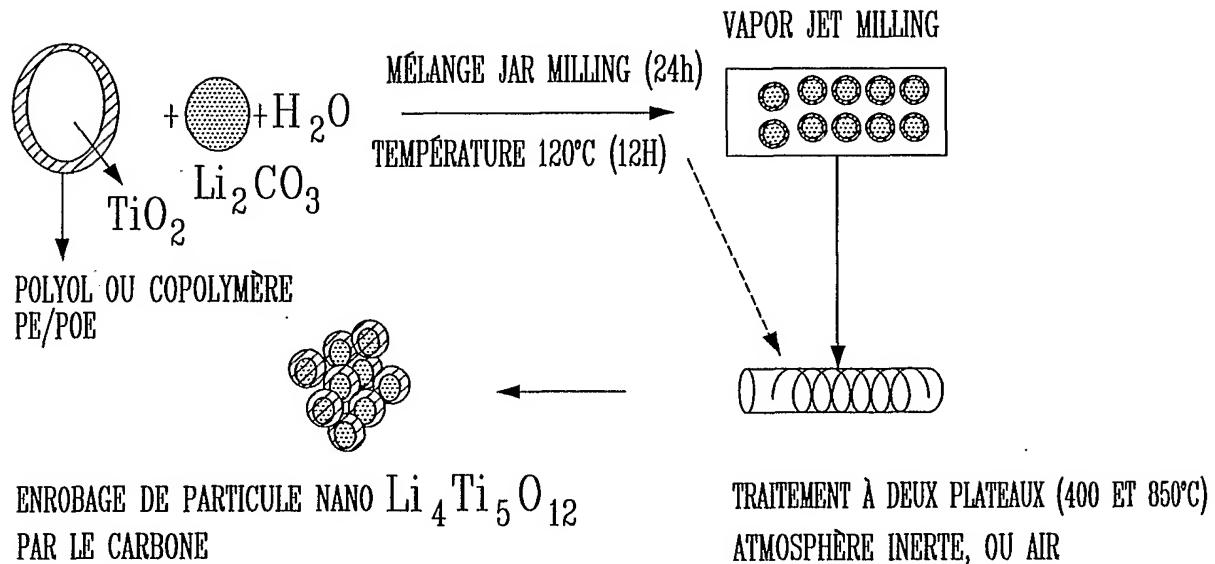
~~FIG~~-14

S-4700 5.0kV 11.3mm x350 YAGBSE 2/19/2001

100um

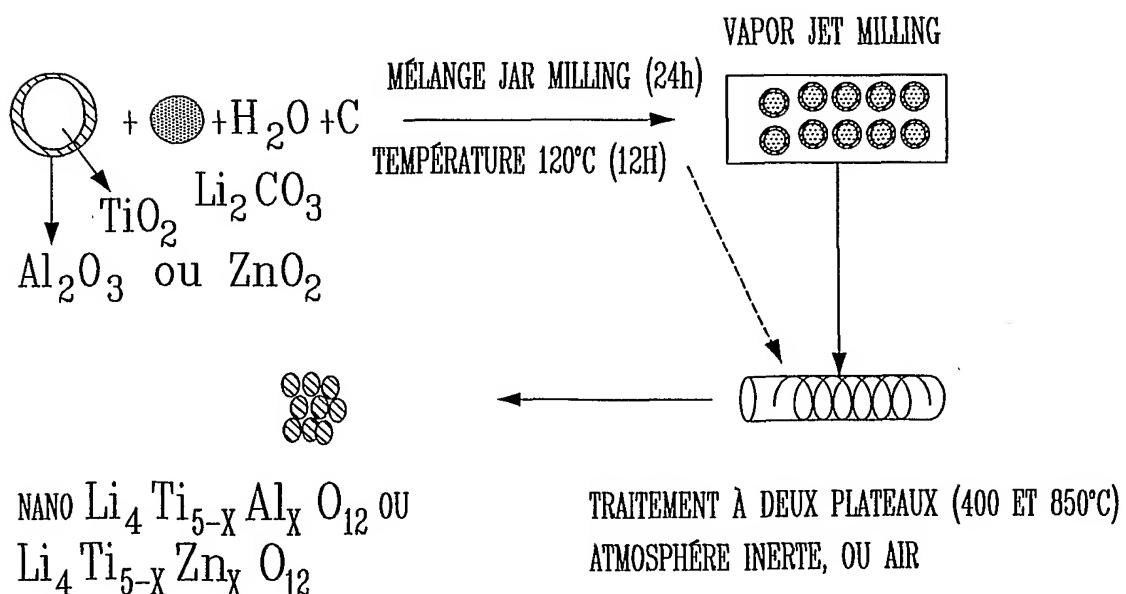
~~FIG~~-15

15 / 16  
COUCHAGE ORGANIQUE



T E S T - 1 6

COUCHAGE INORGANIQUE

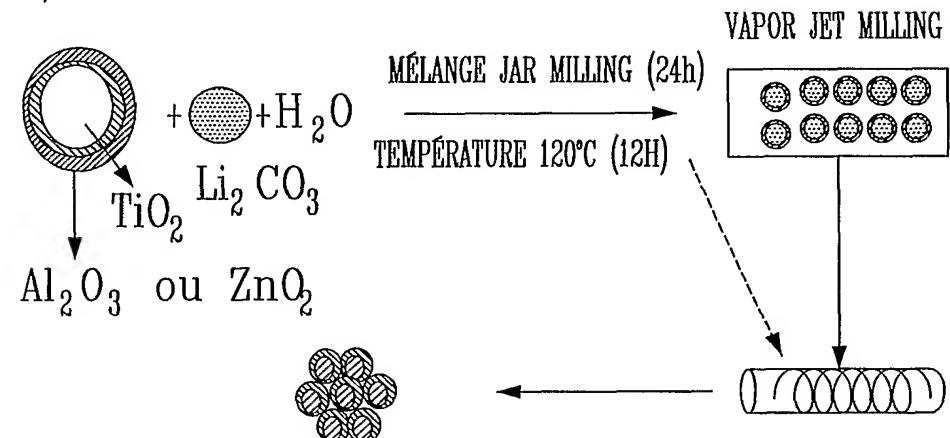


T E S T - 1 7

16/16

## COUCHAGE HYBRIDE INORGANIQUE-ORGANIQUE

POLYOL OU COPOLYMÈRE  
PE/POE



CARBONE COUCHAGE NANO  $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Al}_x\text{O}_{12}$  OU  
 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zn}_x\text{O}_{12}$